

Das Dreistoffsystem Europium / Phosphor / Sauerstoff

Phasenbestand, Gleichgewichtsbeziehungen
und Charakterisierung der Phosphate
mit Ergänzungen zum Redoxverhalten von
 EuPO_4 gegenüber Übergangsmetallen

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von
Waldemar Grunwald (Dipl.-Chem.)
aus Maili-Sai (Kirgisistan)
Bonn, im April 2021

Die vorliegende Promotionsarbeit wurde mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms Universität Bonn in der Zeit von Juli 2013 bis Dezember 2018 am Institut für Anorganische Chemie unter Leitung von Professor Dr. Robert Glaum durchgeführt.

Erster Gutachter: Prof. Dr. Robert Glaum

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Werner Mader

Tag der mündlichen Prüfung: 16.07.2021

Erscheinungsjahr: 2021

Meiner Mutter in besonderer Dankbarkeit gewidmet

1	Einleitung	1
1.1	Allgemeines zu Europium.....	1
1.2	Das System Eu / P / O	1
1.3	Europiumphosphate	3
1.4	Die Phosphate der 4f- und 5f-Elemente.....	5
1.5	Das Vierstoffsystem Eu / Ti / P / O	13
1.6	Redoxverhalten von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{PO}_4$ gegenüber Übergangsmetallen	20
2	Gleichgewichtsbeziehungen im ternären System Europium / Phosphor / Sauerstoff	21
2.1	Gleichgewichtsexperimente im System Eu / P / O	21
2.2	Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen	24
3	Synthese der Europiumphosphate	27
3.1	Europium(III)-phosphate.....	28
3.2	Europium(II)- und Europium(II,III)-phosphate	32
4	Kristallographische Charakterisierung der Europium(III)-phosphate	33
4.1	Kristallstrukturanalyse von Europium(III)-oxidphosphat $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$	33
4.2	Pulverdiffraktionsdaten der Europium(III)-oxidphosphate $\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Eu}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$	38
4.3	Kristallstrukturanalyse von Europium(III)-tetraphosphat $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$	40
4.4	Kristallstrukturanalyse von Europium(III)-metaphosphat $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$	45
4.5	Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten von Europium(III)-phosphaten	53
5	Kristallographische Charakterisierung der gemischtvalenten Europiumphosphate	54
5.1	Kristallstrukturanalyse von Europium(II,III)-orthophosphat $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$	54
5.2	Kristallstrukturanalyse von Europium(II,III)-oxidphosphat " $\text{Eu}^{\text{II}}_{10-x}\text{Eu}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}$ "	67
5.3	Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten von reduzierten Europiumphosphaten aus dem Dreistoffsystem Eu / P / O	73
6	Optische Spektren und magnetisches Verhalten der Europiumphosphate	74
6.1	Pulverremissionsspektren der Europiumphosphate	74
6.1.1	Europium(III)-phosphate.....	74
6.1.2	Europium(II)- und Europium(II,III)-orthophosphate	77
6.2	Magnetische Messungen an Europiumphosphaten	78
6.2.1	Europium(III)-phosphate.....	79
6.2.2	Europium(II)- und Europium(II,III)-orthophosphate	82
7	Untersuchungen zum Europium(II)-oxidphosphid "$\text{Eu}^{\text{II}}_4\text{OP}_2$"	84

8	Gleichgewichtsbeziehungen im Vierstoffsystem Eu / Ti / P / O	86
8.1	Gleichgewichtsexperimente im System Europium / Titan / Phosphor / Sauerstoff	87
8.2	Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen	91
8.2.1	Gleichgewichtsbeziehungen im volloxidierten Bereich des Vierstoffsystems Eu / Ti / P / O	91
8.2.2	Gleichgewichtsbeziehungen im „reduzierten“ Bereich des Vierstoffsystems Eu / Ti / P / O zwischen den quasi-ternären Schnitten $\text{EuO}_{1,5}$ / TiO_2 / $\text{PO}_{2,5}$ und EuO / $\text{TiO}_{1,5}$ / $\text{PO}_{2,5}$	92
9	Synthese der quarternären Phosphate aus dem System Eu / Ti / P / O.....	100
9.1	$\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ und „ $\text{Eu}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ “ (NASICON-Strukturfamilie) ..	100
9.2	„ $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ “ (Eulytin-Strukturfamilie)	102
9.3	„Phase X“	104
10	Kristallographische Charakterisierung der quarternären Phosphate im System Eu / Ti / P / O	105
10.1	Kristallstrukturanalyse von Europium(II)-titan(III,IV)-orthophosphat $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$	105
10.2	Kristallstrukturanalyse von „ $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ “	110
10.3	Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten von quarternären Phosphaten aus dem Vierstoffsystem Eu / Ti / P / O	116
11	Optische und magnetische Charakterisierung der quarternären Phosphate aus dem System Eu / Ti / P / O.....	117
11.1	Pulverremissionsspektren	117
11.1.1	$\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (NASICON-Strukturfamilie).....	117
11.1.2	„ $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ “ (Eulytin-Strukturfamilie)	119
11.2	Magnetische Messungen	120
11.2.1	$\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (NASICON-Strukturfamilie).....	120
11.2.2	„ $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ “ (Eulytin-Strukturfamilie)	122
12	Redoxverhalten von Europium(III)-orthophosphat gegenüber Übergangsmetallen	123
12.1	Einführung.....	123
12.2	Experimente	127
12.3	Diskussion der experimentellen Ergebnisse	131
12.3.1	Nebengruppe IVb: Titan, Zirkonium, Hafnium.....	131
12.3.2	Nebengruppe Vb: Vanadium, Niob, Tantal	132
12.3.3	Nebengruppe VIb: Chrom, Molybdän, Wolfram	136
12.3.4	Nebengruppe VIIb: Mangan, Rhenium	139
12.3.5	Nebengruppe VIIIb: Eisen, Cobalt, Rhodium, Nickel, Platin	140
12.3.6	Nebengruppe Ib: Kupfer, Silber, Gold.....	142
12.3.7	Nebengruppe IIb: Zink, Cadmium, Quecksilber	143

13	Synthese und Gitterparameter der quarternären Phosphate aus den Systemen Eu / M / P / O (M: Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mn, Fe, Zn)	146
	13.1 Synthese von "Eu ₁₅ M(PO ₄) ₁₂ " (M: Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Fe, Zn) (<i>Eulytin</i> -Strukturfamilie) .	146
	13.2 Synthese von "Eu ^{II} ₁₈ M ^{III} ₃ (PO ₄) ₁₄ " (M: Cr, Mn) (<i>Whitlockit</i> -Strukturfamilie)	147
	13.3 Gitterparameter der quarternären Phosphate aus den Systemen Eu / M / P / O (M: Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mn, Fe, Zn).....	148
14	Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit.....	149
	14.1 Das ternäre System Eu / P / O	149
	14.2 Das quarternäre System Eu / Ti / P / O	150
	14.3 Das Redoxverhalten von EuPO ₄ gegenüber Übergangsmetallen	151
15	Präparative Methoden und Apparaturen	152
	15.1 Vorbemerkungen zu Festkörperreaktionen.....	152
	15.2 Anfertigung von Presslingen.....	153
	15.3 Herstellung von Kieselglasampullen	153
	15.4 Multifunktionelle Vakuumapparatur	154
	15.5 Chemischer Gasphasentransport.....	155
	15.6 Öfen	156
16	Analytische Methoden	158
	16.1 Vorbemerkungen zur röntgenographischen Analyse von Feststoffen	158
	16.1.1 Röntgenpulveraufnahmen mit der GUINIER-Methode	160
	16.1.2 Einkristallmessungen	162
	16.1.3 RIETVELD-Methode	164
	16.2 Weitere Untersuchungsmethoden	165
	16.2.1 Magnetische Messungen	165
	16.2.2 Pulverremissionsspektren im Bereich UV/Vis/NIR.....	166
	16.2.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie („EDX-Analyse“).....	168
17	Anhang A.....	169
	- Abbildungsverzeichnis -	169
	17.1 Pulverdiffraktogramme	175
	17.1.1 Pulveraufnahmen zu Gleichgewichtsuntersuchungen im System Eu / P / O.....	175
	17.1.2 Pulveraufnahmen zu Gleichgewichtsuntersuchungen im System Eu / Ti / P / O..	183
	17.1.3 Pulveraufnahmen zu Untersuchungen in Vierstoffsystemen Eu / M / P / O.....	191
	17.2 Orientierungs- und Überlagerungsmatrizen für Eu ^{II} ₃ Eu ^{III} (PO ₄) ₃ -Vierling.....	202
18	Anhang B.....	203
	- Tabellenverzeichnis -	203
	18.1 Tabellen mit anisotropen Auslenkungsparametern	207
	18.2 Indizierungen von Guinieraufnahmen	210
	18.3 Tabellen mit Pulverdiffraktionsdaten.....	229
	18.4 Verwendete Chemikalien	232
19	Literaturverzeichnis	233

1 Einleitung

1.1 Allgemeines zu Europium

Das Metall aus der Lanthanoidenreihe wurde 1896 von E. A. DEMARÇAY entdeckt^[1] und kristallisiert im kubischen W-Typ.^[2-5] Zudem sind zwei hexagonale Hochdruckmodifikationen bekannt.^[6,7] Im Unterschied zu den meisten anderen Lanthanoiden (Ln : Ce – Lu), die in anorganischen Verbindungen lediglich als dreiwertig Ionen Ln^{3+} stabil sind (z. B. $Ln^{III}_2O_3$ oder $Ln^{III}Cl_3$), weisen im Falle von Europium, Samarium, Thulium und Ytterbium auch die zweiwertigen Ionen Ln^{2+} eine nennenswerte Stabilität auf.^[8] Gleiches gilt für Cer, Praseodym und Terbium hinsichtlich vierwertiger Ionen (Ln^{4+}). Die Existenz der Oxide $Sm^{II}O$, $Eu^{II}O$ und $Ce^{IV}O_2$ ist ein Beleg dafür.^[9,10] Im Falle von Ce^{4+} führen gänzlich leere 6s-, 5d- und 4f-Außenschalen zur größten Stabilisierung unter den vierwertigen Ionen. Die höchste Stabilität für Ln^{2+} weist dagegen Europium auf, was ebenfalls durch die große Anzahl bekannter Europium(II)-verbindungen deutlich wird. So sind im Vergleich zu anderen Lanthanoiden entsprechende Phosphate lediglich mit Europium bekannt {z. B. $Eu^{II}_3(PO_4)_2$,^[11-13] $Eu^{II}_5(PO_4)_3OH$,^[14] $A^{II}Eu^{II}PO_4$ (A: K, Rb, Cs)^[16]}. Auch in anderen Dreistoffsystemen, wie etwa $Eu / Ti / O$, $Eu / W / O$ und $Eu / Si / O$, wurden bereits vor geraumer Zeit ternäre Verbindungen mit Eu^{2+} beschrieben (s. $Eu^{II}Ti^{IV}O_3$,^[15] $Eu^{II}W^{VI}O_4$ ^[17] und $Eu^{II}_2Si^{IV}O_4$ ^[18]). Der Grund für die hohe Stabilität von Eu^{2+} ist eine halbbesetzte 4f-Schale.

1.2 Das System $Eu / P / O$

Die binären Systeme Eu / P , Eu / O sowie P / O gelten als weitestgehend verstanden. Im Zweistoffsystem Eu / O sind ferromagnetisches $Eu^{II}O$ {NaCl-Strukturtyp,^[191] RG: $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225), $Z = 4$ },^[9,223-228,230] anti-ferromagnetisches $Eu^{II}Eu^{III}_2O_4$ { $CaFe_2O_4$ -Strukturtyp,^[192] RG: $Pnma$ (Nr. 62), $Z = 4$ },^[225,229-231] sowie paramagnetisches $Eu^{III}_2O_3$ (fünf Strukturtypen)^[227,230,232-239] bekannt. Von R. C. Rau stammen zudem orthorhombisch indizierte Pulverdaten für " $Eu^{II}_{1-x}Eu^{III}_{2x/3}O$ ", dessen genaue Zusammensetzung nicht bekannt ist.^[225] Von IMAMOV *et al.*^[240] wird zudem " $Eu^{IV}O_2$ " {RG: $P4/nmm$ (Nr. 129), $Z = 2$ } im Cu_2Sb -Strukturtyp^[193] beschrieben. Für eine tiefergehende Zusammenfassung über das System Eu / O wird auf J. A. RARD verwiesen.^[1]

Im binären System Eu / P existieren sechs verschieden zusammengesetzte Europiumphosphide, was im Vergleich zu anderen Systemen Ln / P eine beträchtliche Anzahl darstellt. Für die benachbarten Elemente von Europium (Sm und Gd) sind deutlich weniger Phosphide bekannt. Hierzu trägt das Redoxverhalten von Europium einen maßgeblichen Anteil bei. Den europiumreichsten Vertreter unter den Phosphiden stellt $Eu^{II}_4P_{2,667}$ {RG: $I\bar{4}3d$ (Nr. 220), $Z = 4$ } dar. Dieser wurde im Jahre 1970 von HULLIGER *et al.*^[242] beschrieben und kristallisiert im *anti*- Th_3P_4 -Strukturtyp^[194] (mit P-Defizit). In

der Folge bestätigten SCHMETTOW *et al.* [243] durch Dampfdruckuntersuchungen auch die Existenz von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{P}$ {NaCl-Strukturtyp, [191] RG: $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225), $Z = 4$ }, [244–248] $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{P}_4$ { Eu_3As_4 -Strukturtyp [195] mit P_4^{6-} -Anionen, RG: $Fdd2$ (Nr. 43), $Z = 8$ }, [249,250] $\text{Eu}^{\text{II}}\text{P}_2$ (Polyphosphid mit $\infty^1\text{P}^-$ -Anionen), α - $\text{Eu}^{\text{II}}\text{P}_3$ { BaP_3 -Strukturtyp, [196] RG: $C2/m$ (Nr. 12), $Z = 4$ }, β - $\text{Eu}^{\text{II}}\text{P}_3$ { SrP_3 -Strukturtyp, [197] RG: $C2/m$ (Nr. 12), $Z = 8$ } [249,251] und $\text{Eu}^{\text{II}}\text{P}_7$ {RG: $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 4$, zweidimensionale Polyphosphidanionen}. [252] Angaben zur Synthese sowie zu den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Europiumphosphide sind in den angegebenen Quellen zu finden.

Aus dem binären System P / O sind die Oxide $\text{P}^{\text{V}}_4\text{O}_{10}$, [253–256] $\text{P}^{\text{IV}}_2\text{P}^{\text{V}}_2\text{O}_9$, [257] $\text{P}^{\text{IV}}_4\text{O}_8$, [258] $\text{P}^{\text{III}}_{0,2}\text{P}^{\text{IV}}_{3,8}\text{O}_{7,9}$, [259] $\text{P}^{\text{III}}_2\text{P}^{\text{IV}}_2\text{O}_7$ [260] und $\text{P}^{\text{III}}_4\text{O}_6$ [261] kristallographisch charakterisiert worden. Darüber hinaus wurde im Jahre 2003 mit $\text{P}^{\text{V}}_4\text{O}_6(\text{O}_3)_4$ erstmals ein Oxid-Ozonid des Phosphors beschrieben. [262] Als Feststoffe sollten die Oxide keine Rolle in dieser Arbeit spielen, da deren Siedepunkte mehrere hundert Grad unter den Synthesetemperaturen der untersuchten Phosphate liegen. Gleiches gilt für elementaren Phosphor. [4,263–274] Entscheidender schienen die Eigenschaften in der Gasphase. Die Gleichgewichtsuntersuchungen sollten zum Verständnis des Redoxverhaltens zwischen dem Redoxpaar $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ (in phosphatischer Matrix) und den gasförmigen Verbindungen des Phosphors (z. B. $\text{P}_4(\text{g})$ oder $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{g})$) beitragen. Im Rahmen von massenspektrometrischen Untersuchungen bei $T \approx 1950$ K konnten G. BALDUCCI *et al.* bereits 1979 die ternären Verbindungen $\text{EuPO}_2(\text{g})$ und $\text{EuPO}_3(\text{g})$ nachweisen. [275]

Eine Besonderheit des betrachteten Dreistoffsystems im Vergleich zu anderen Elementkombinationen $\text{Ln} / \text{P} / \text{O}$ stellt die Existenz eines Oxidphosphids “ $\text{Eu}^{\text{II}}_4\text{OP}_2$ ” dar, das 1991 erstmals Erwähnung fand. [242,276] Ohne Erläuterungen zur Synthese und Charakterisierung wiesen die Autoren lediglich auf eine Strukturverwandtschaft zu $\text{Ba}^{\text{II}}_4\text{OP}_2$ hin, das in einer rhombisch verzerrten Form des K_2NiF_4 -Typs [221,222] {RG: $Abma$ (Nr. 64)} kristallisiert (s. Abb. 1.1). Da dies zu Beginn der Arbeit dem letzten Stand der Kenntnisse entsprach, sollte diese Verbindung für erneute Untersuchungen aufgegriffen werden. Alle anderen bekannten Vertreter $\text{M}^{\text{II}}_4\text{OP}_2$ (M : Ca, Sr), [485–487] $\text{M}^{\text{II}}_4\text{OAs}_2$ (M : Ca, Sr, Ba, Eu, Yb), [485,487–489] $\text{M}^{\text{II}}_4\text{OSb}_2$ (M : Ca, Ba, Eu) [490–492] und $\text{M}^{\text{II}}_4\text{OBi}_2$ (M : Ca, Ba, Sr, Eu, Sm) [493–496] kristallisieren dahingegen im tetragonalen K_2MgF_4 -Strukturtyp [222] {RG: $I4/mmm$ (Nr. 139)}. Die ermittelten Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem $\text{Eu} / \text{P} / \text{O}$ deuteten hinsichtlich des Oxidphosphids “ $\text{Eu}^{\text{II}}_4\text{OP}_2$ ” auf ein Europiumdefizit entsprechend der Formel “ $\text{Eu}^{\text{II}}_{4-x}\text{Eu}^{\text{III}}_{2x/3}\text{P}_2\text{O}$ ” hin. Bereits im Dreistoffsystem $\text{Ba} / \text{Sb} / \text{O}$ konnten BOSS *et al.* mit $\text{Ba}^{\text{II}}_3\text{OSb}_2$ {RG: $Pbam$ (Nr. 55)} [497] eine Verbindung finden, die einen geringeren Bariumgehalt als $\text{Ba}^{\text{II}}_4\text{OSb}_2$ aufweist.

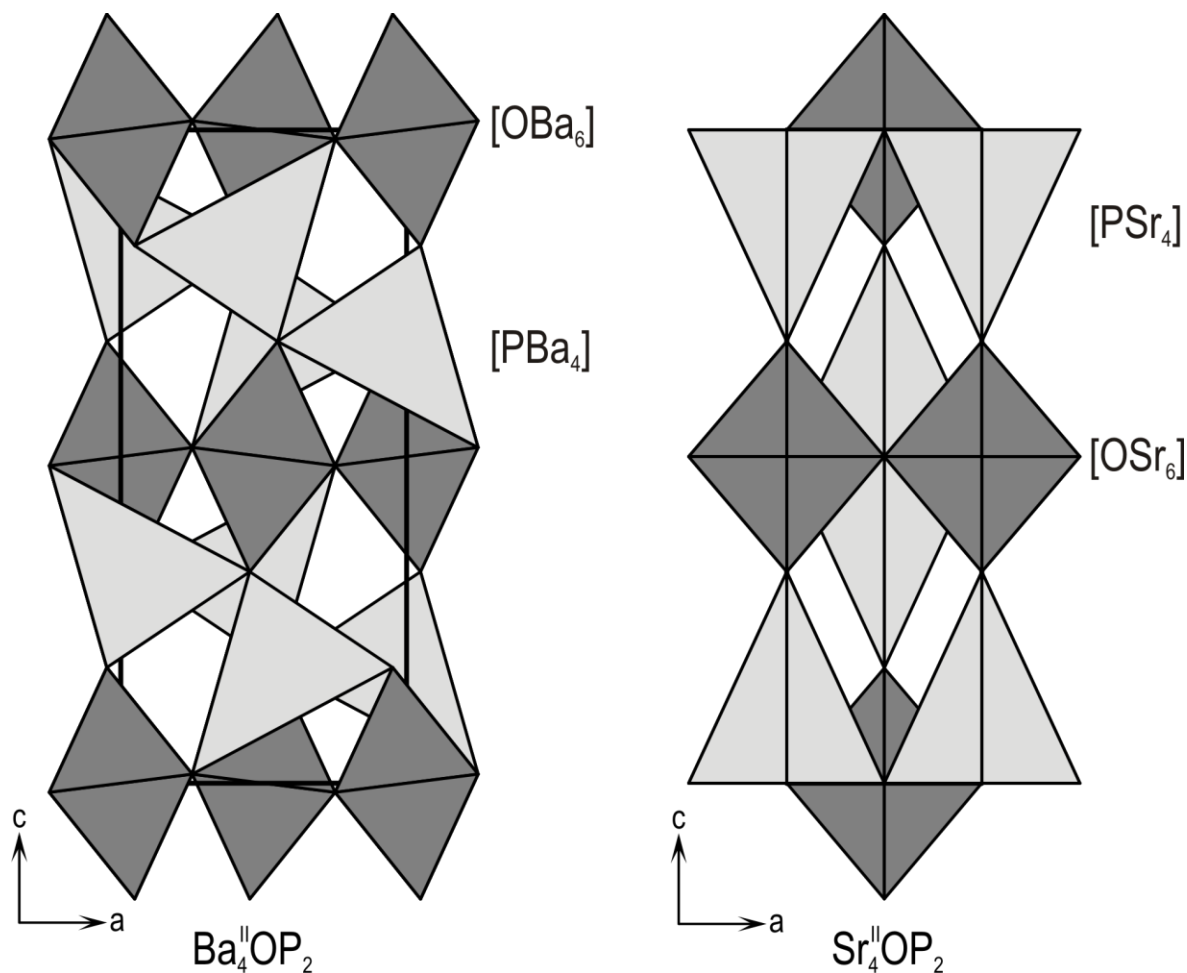


Abbildung 1.1: Die Kristallstrukturen von $\text{Ba}_4^{\text{II}}\text{OP}_2$ (K_2NiF_4 -Strukturtyp, RG: $Abma$ (Nr. 64), $Z = 4$) und $\text{Sr}_4^{\text{II}}\text{OP}_2$ (K_2MgF_4 -Strukturtyp, RG: $I4/mmm$ (Nr. 139), $Z = 2$).^[276]

1.3 Europiumphosphate

Angesichts der besonderen Redox Eigenschaften ist leicht nachzuvollziehen, warum bei Systemen $\text{Ln} / \text{P} / \text{O}$ mit Europium (bzw. Cer) die Hoffnung bestand, im Rahmen von Gleichgewichtsuntersuchungen bisher unbekannte Phosphate mit Metallen in niedrigeren (bzw. höheren) Oxidationsstufen als üblich für dieses Element entdecken zu können. Ein Ziel dieser Arbeit lag in der Aufklärung des Phasenbestands im ternären System $\text{Eu} / \text{P} / \text{O}$ sowie der darin vorliegenden Gleichgewichtsverhältnisse. Ein besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Existenz etwaiger wasserfreier Europium(II)-phosphate gelegt. Da die Radien der zweiwertigen Kationen von Europium und Strontium (1,17 vs. 1,18 Å bei KZ = 6)^[36] sehr nahe beieinander liegen, dienten die größtenteils gut charakterisierten Phosphate von Strontium zur Orientierung hinsichtlich möglicher Zusammensetzungen und zu erwartender Kristallstrukturen {s. $\text{Sr}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$,^[478] $\text{Sr}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$,^[85] $\text{Sr}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_2$ ^[479]}.

Bereits im Jahre 1975 wurde für $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ ^[87] die Zugehörigkeit zur *Eulytin*-Strukturfamilie^[88,89] erkannt. Die Autoren wiesen jedoch auf ein besonderes strukturelles Merkmal dieses Phosphats

hin. Während die im Periodensystem der Elemente benachbarten Metalle Samarium und Gadolinium zu kubischen Phasen $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Ln}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ führen, kristallisiert $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ offenbar in einer niedersymmetrischen Variante des *Eulytin*-Strukturtyps. Eindeutiges Erkennungsmerkmal hierfür sind zahlreiche Überstruktureffekte im Pulverdiffraktogramm von $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$. Abbildung 1.2 zeigt zum Vergleich die Pulveraufnahme eines Phosphats (kubischer Typ), das bei einem Experiment mit der Einwaage " $\text{Eu}^{\text{II}}_7\text{Zr}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_6$ " erhalten wurde. Da zu Beginn der Arbeiten an der vorliegenden Dissertation kein Strukturmodell für $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ vorlag, stellte die kristallographische Charakterisierung dieses Phosphats ebenfalls ein Ziel dar.

Neben $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ wurde ein weiteres gemischtvalentes Phosphat identifiziert, das der *Apatit*-Strukturfamilie ^[480] angehört. Dessen aus Einkristalldaten verfeinerte Struktur ähnelt denjenigen der Phosphate $M^{\text{II}}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$).^[481,482] Der durch den Einbau von Eu^{3+} bedingte Ladungsüberschuss wird offenbar durch einen entsprechend höheren Sauerstoffgehalt gemäß $\text{Eu}^{\text{II}}_{10-x}\text{Eu}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}$ ausgeglichen. Beide gemischtvalenten Europiumphosphate sind leicht anhand ihrer Farbe zu erkennen. Der orangefarbene Eindruck wird den optischen Untersuchungen zufolge durch einen IVCT ($\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$) hervorgerufen.

Ein weiteres Ziel war die kristallographische Charakterisierung der Phosphate des dreiwertigen Europiums. Zu Beginn dieser Arbeit lagen lediglich für $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ ^[19,20] und $\text{Eu}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$ ^[21,22] Strukturparameter aus Einkristallstrukturanalysen vor, obwohl schon seit geraumer Zeit auch weitere Europium(III)-phosphate bekannt waren. Das große Interesse an den Kristallstrukturen dieser Phosphate

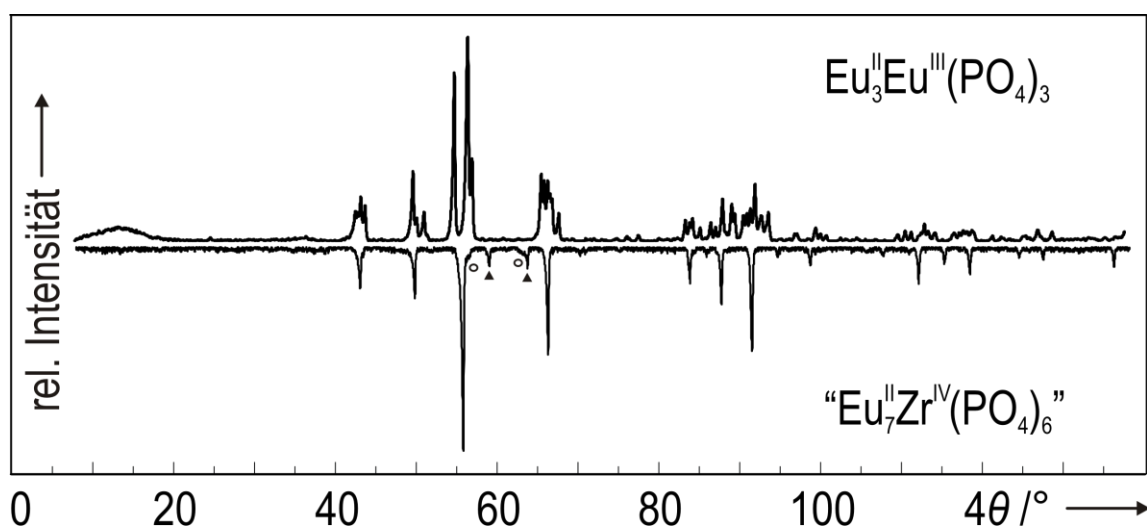


Abbildung 1.2: Vergleich des Pulverdiffraktogramms von $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (deformierte Variante des *Eulytin*-Strukturtyps) mit der Pulveraufnahme eines Phosphats {RG: $I\bar{4}3d$ (Nr. 220), $a = 10,1297(3)$ Å, $Z = 4$, *Eulytin*-Strukturtyp, s. Abschn. 12.3.1}, das bei einem Experiment mit der Einwaage " $\text{Eu}^{\text{II}}_7\text{Zr}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_6$ " erhalten wurde. Das untere Pulverdiffraktogramm weist im Winkelbereich $55^\circ \leq 4\theta \leq 65^\circ$ Reflexe der Fremdphasen $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (\blacktriangle)^[20] und $\text{Zr}^{\text{IV}}\text{O}_2$ (\circ)^[484] auf.

beruhte darauf, dass diese wichtige Modellsubstanzen bei der Ligandenfeldanalyse von Europium(III)-verbindungen darstellen. Solche Analysen ermöglichen ein tiefgehendes Verständnis der optischen und magnetischen Eigenschaften von Verbindungen und sind Bestandteil aktueller Forschung (z. B. BRONOVA *et al.* [23,24] oder K. BINNEMANS [25]). Detaillierte strukturelle Kenntnisse, vorzugsweise aus Einkristallstrukturanalysen (Kurzform: „SXR“; engl.: single-cystal X-ray diffraction), sind dabei eine grundlegende Voraussetzung.

1.4 Die Phosphate der 4f- und 5f-Elemente

Im Allgemeinen ist diese Stoffklasse gut untersucht. Der historische Ursprung des großen Interesses an den Phosphaten der Lanthanoide und Actinoide beruht darauf, dass die entsprechenden Metalle in der Natur zu einem großen Teil in phosphatischen Mineralien auftreten. Repräsentative Minerale sind *Monazit* [26] und *Xenotim* [27]. Erste kristallographische Arbeiten zu *Monazit*-(Ce) und *Rhabdophan*-(Ce) (Summenformel: $Ce^{III}PO_4$) stammen aus der Zeit um 1940. [28,29] Aufgrund der besonderen chemischen, kristallchemischen und physikalischen Eigenschaften stellte diese Stoffklasse seit Mitte des 20. Jahrhunderts zudem den Untersuchungsgegenstand sehr vieler Publikationen hinsichtlich Synthese, Charakterisierung und Anwendung dar. Heutzutage werden chemisch modifizierte Phosphate der Lanthanoide, wie etwa $M^{III}_3Ln^{III}(PO_4)_3$ (*Eulytin*-Strukturtyp), vermehrt als mögliche Kandidaten zur Immobilisierung von langlebigen Actiniden aus dem Kernbrennstoffkreislauf diskutiert und spielen als Leuchtstoffe eine wichtige Rolle in der Technik. [30,31,32]

Die Recherche zu wasserfreien ternären Phosphaten der Elemente Lanthan bis Lutetium in den kristallographischen Datenbanken ICSD, [33] PDF-2 [34] und COD [35] belegte eine große Variabilität hinsichtlich des Phosphorpentoxidgehalts in dieser Stoffklasse, was darauf zurückgeführt werden kann, dass Orthophosphatgruppen zu größeren Polyanionen kondensiert werden können. Für Lanthanoide sind neben Oxidphosphaten und Orthophosphaten, dementsprechend auch zahlreiche Oligophosphate, Metaphosphate und Ultraphosphate bekannt. Innerhalb dieser einzelnen Klassen tritt deutlich der kristallchemische Einfluss des Ionenradius $r(Ln^{3+})$ zum Vorschein. Da dieser aufgrund der Lanthanoidenkontraktion [37] von La^{3+} nach Lu^{3+} abnimmt (von 1,03 Å nach 0,86 Å bei KZ = 6), [36] können für identische Zusammensetzungen innerhalb der Reihe La – Lu zuweilen polymorphe Formen gefunden werden.

Oxidphosphate. Die Oxidphosphate der Lanthanoide weisen Verhältnisse von $Ln / P > 1$ auf. Dabei handelt es sich um Verbindungen mit den Zusammensetzungen $Ln^{III}_{12}O_{15}(PO_4)_2$, $Ln^{III}_5O_6(PO_4)$, $Ln^{III}_8O_9(PO_4)_2$, $Ln^{III}_3O_3(PO_4)$ und $Ln^{III}_7O_6(PO_4)_3$, die durch thermische Zersetzung der Orthophosphate erhalten werden. Im Zusammenhang mit $Eu^{III}PO_4$ wurde bei Temperaturen um 2300 K nach

einiger Zeit ein vollständiger Zerfall zum Oxid $\text{Eu}^{\text{III}}\text{O}_3$ festgestellt. Während dieses Vorgangs traten $\text{Eu}^{\text{III}}\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$, $\text{Eu}^{\text{III}}\text{O}_3(\text{PO}_4)$ und $\text{Eu}^{\text{III}}\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$ als Zwischenprodukte auf.^[38] Überraschenderweise lagen zu Beginn der vorliegenden Arbeit lediglich für $\text{Nd}^{\text{III}}\text{O}_3(\text{PO}_4)$ {RG: *Cm* (Nr. 8), $Z = 12$ }^[39,40] Einkristalldaten vor. Die Struktur dieser Verbindung ist aus parallel zueinander liegenden, kationischen Neodymoxidschichten gemäß $\infty[\text{ONd}_{4/4}]^+$ aufgebaut. Zwischen den Schichten liegende Orthophosphatgruppen sorgen für den Ladungsausgleich. Die Koordinationszahl von Nd^{3+} variiert zwischen sechs und acht (s. Abb. 1.3). Die Struktur von $\text{Nd}^{\text{III}}\text{O}_3(\text{PO}_4)$ erinnert stark an diejenige der Oxidchloride vom PbCl-Typ {z. B.: $\text{Eu}^{\text{III}}\text{OCl}$ (RG: *P4/nmm*, $Z = 2$)}.^[41] Ein Vergleich ist Abb. 1.3 zu sehen (hypothetische Substitution: $\frac{1}{3}\text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{Cl}^-$). Weitere bekannte isotype Vertreter $\text{Ln}^{\text{III}}\text{O}_3(\text{PO}_4)$ (*Ln*: La, Eu, Gd, Ho)^[43–45] wurden anhand von Pulverdaten charakterisiert. Über die anders zusammengesetzten Oxidphosphate ist aus kristallographischer Sicht wenig bekannt. Im Falle von $\text{Er}^{\text{III}}\text{O}_{12}\text{O}_{15}(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Lu}^{\text{III}}\text{O}_{12}\text{O}_{15}(\text{PO}_4)_2$ ^[46] liegen lediglich trigonal indizierte Röntgenpulverdiagramme vor. Für $\text{La}^{\text{III}}\text{O}_5\text{O}_6(\text{PO}_4)$ ^[47] wurden keine kristallographischen Informationen veröffentlicht. Phosphate der Zusammensetzung $\text{Ln}^{\text{III}}\text{O}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$ sind mit Sm, Eu und Gd bekannt.^[38,43] Lediglich für $\text{Gd}^{\text{III}}\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$ wurde eine monokline Indizierung des Pulverdiffraktogramms vorgenommen. Die Zusammensetzung $\text{Ln}^{\text{III}}\text{O}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ wurde mit La, Pr, Nd, Sm und Eu beschrieben.^[38,43,47] Die Pulverdiffraktogram-

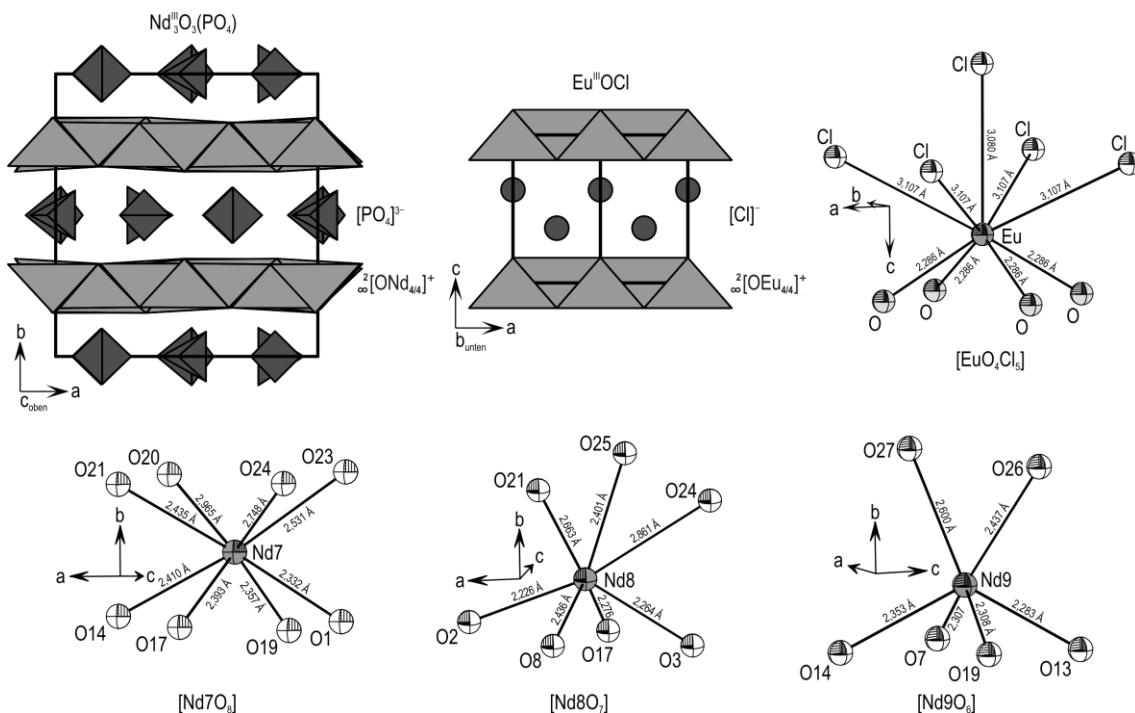


Abbildung 1.3: Vergleich der Kristallstrukturen von $\text{Nd}^{\text{III}}\text{O}_3(\text{PO}_4)$ ^[39] {RG: *Cm* (Nr. 8), $Z = 12$, $a = 12,966(3)$ Å, $b = 13,233(5)$ Å, $c = 12,266(3)$ Å, $\beta = 108,66(2)^\circ$ } und $\text{Eu}^{\text{III}}\text{OCl}$ ^[41] {PbCl-Strukturtyp,^[42] RG: *P4/nmm* (Nr. 129), $Z = 2$, $a = 3,9646(5)$ Å, $c = 6,695(1)$ Å}. Einige ausgewählte Koordinationspolyeder $[\text{NdO}_n]$ ($n = 6, 7, 8$) aus der Struktur von $\text{Nd}^{\text{III}}\text{O}_3(\text{PO}_4)$ und der Koordinationspolyeder $[\text{EuO}_4\text{Cl}_5]$ aus der Struktur von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{OCl}$ sind im ORTEP-Stil dargestellt.^[613]

me von $\text{La}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Nd}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ sind von den Autoren ebenfalls monoklin indiziert worden. Kristallstrukturmodelle für diese Vertreter sind bis heute nicht vorhanden.

Orthophosphate. Die Orthophosphate (enthalten isolierte Gruppen $[\text{PO}_4]^{3-}$, Verknüpfungsgrad: Q^0) der Lanthanoide weisen die meisten Einträge in den Datenbanken ICSD,^[33] PDF-2^[34] und COD^[35] auf. Entsprechende Vertreter $\text{Ln}^{\text{III}}\text{PO}_4$ mit Lanthan und den Metallen der Ceriterden (Ce – Gd), also auch mit Europium^[48], kristallisieren im monoklinen *Monazit*-Strukturtyp {RG: $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 4$ }.^[19,20,49–64] Hierin weisen die Kationen Ln^{3+} eine neunfache Koordination durch Sauerstoffatome auf, die von sieben Orthophosphatgruppen stammen (s. Abb. 1.4). Die Phosphate mit den etwas kleineren Ionen Ln^{3+} der Yttererden (Tb – Lu) kristallisieren dahingegen im tetragonalen *Xenotim*- bzw. *Zirkon*-Typ^[73,74] {RG: $I4_1/amd$ (Nr. 141), $Z = 4$ }.^[19,49,54,57,65–72,118] In dieser Struktur führen sechs Orthophosphatgruppen zu einer achtfachen Koordination von Ln^{3+} durch Sauerstoffatome.

In einer theoretischen Arbeit aus dem Jahre 2010 wurde zudem über hypothetische Hochdruckmodifikationen von $\text{Tb}^{\text{III}}\text{PO}_4$ berichtet.^[75] Dabei sagten die Autoren bei einem Druck von 15,5 GPa das Auftreten der CaWO_4 -Struktur^[76] {Mineral: *Scheelit*, RG: $I4_1/a$ (Nr. 88), $Z = 4$ } voraus. Zusätzlich wird bei etwa 64 GPa ein Übergang in den BaUO_4 -Typ^[77] {RG: $Pbcm$ (Nr. 57), $Z = 4$ } erwartet. Der druckinduzierte Übergang von der *Xenotim*-Struktur in die *Scheelit*-Struktur wurde bereits im Jahre 2008 für $\text{Yb}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und $\text{Lu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ beschrieben.^[78] Für die Phosphate $\text{Ln}^{\text{III}}\text{PO}_4$ mit La, Ce und Nd ist darüber hinaus eine hexagonale Modifikation bekannt, die zur *Rhabdophan*-Strukturfamilie {RG:

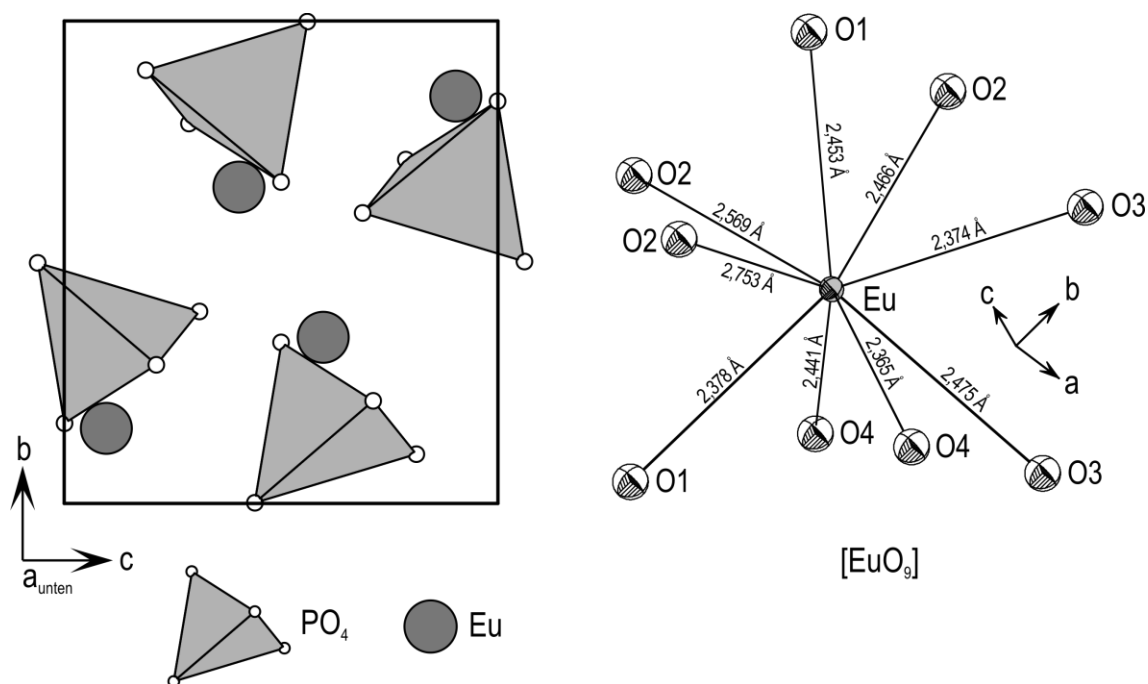


Abbildung 1.4: Kristallstruktur von Europium(III)-orthophosphat $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ ^[20] {*Monazit*-Strukturtyp, RG: $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 4$, $a = 6,639(3)$ Å, $b = 6,823(3)$ Å, $c = 6,318(3)$ Å, $\beta = 104,00(4)^\circ$ } und ORTEP-Darstellung^[613] der Koordinationssphäre um Europium $[\text{EuO}_9]$.

$P6_22$ (Nr. 180)} gehört.^[79,80] Die entsprechenden Phosphate sind thermodynamisch metastabil und können durch Dehydratisierung aus Vorläufern $Ln^{III}PO_4 \cdot n H_2O$ erhalten werden.^[81] Der kristallographische Kenntnisstand über wasserhaltige Lanthanoidphosphate ist vergleichsweise gering. Neuere Arbeiten greifen diese Stoffklasse wieder auf.^[82–84]

Orthophosphate mit Ln^{2+} und Ln^{4+} . Die Suche nach ternären Orthophosphaten mit Ln^{2+} -Ionen (bzw. Ln^{4+}) führte lediglich zu Pulverdaten vom bereits erwähnten $Eu^{II}_3(PO_4)_2$.^[11–13] Dieses Phosphat ist isotyp zu $Sr^{II}_3(PO_4)_2$ ^[85] {*Palmierit*-Strukturfamilie,^[86] RG: $R\bar{3}m$ (Nr. 166), s. Abb. 1.5}. Hierin besetzen die Kationen zwei Atomlagen mit einer Koordination durch sechs und zehn Sauerstoffatome. $Eu^{II}_3(PO_4)_2$ kann ausgehend von $Eu^{III}_2O_3$ und $Eu^{III}PO_4$ bei $\vartheta \approx 950$ °C im Wasserstoffstrom synthetisiert werden.^[12,87]

Orthophosphate mit *Eulytin*-Struktur. Der deutsche Kristallograph G. MENZER beschrieb den *Eulytin*-Strukturtyp {aristotypes Mineral: $Bi^{III}_4(SiO_4)_3$, vgl. Abb. 1.6} erstmals im Jahre 1931.^[88] Das Strukturmodell {RG: $\bar{I}43d$ (Nr. 220), $Z = 4$ } wurde drei Jahrzehnte später durch SEGAL *et al.* mit Hilfe von Neutronenbeugungsdaten verfeinert. Für jedes Element ist jeweils eine Atomlage im Strukturmodell enthalten.^[89] Die Metallatome werden verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert. Die kantenverknüpften Metall-Sauerstoff-Polyeder sind zu einem komplexen Netzwerk verknüpft, in dem

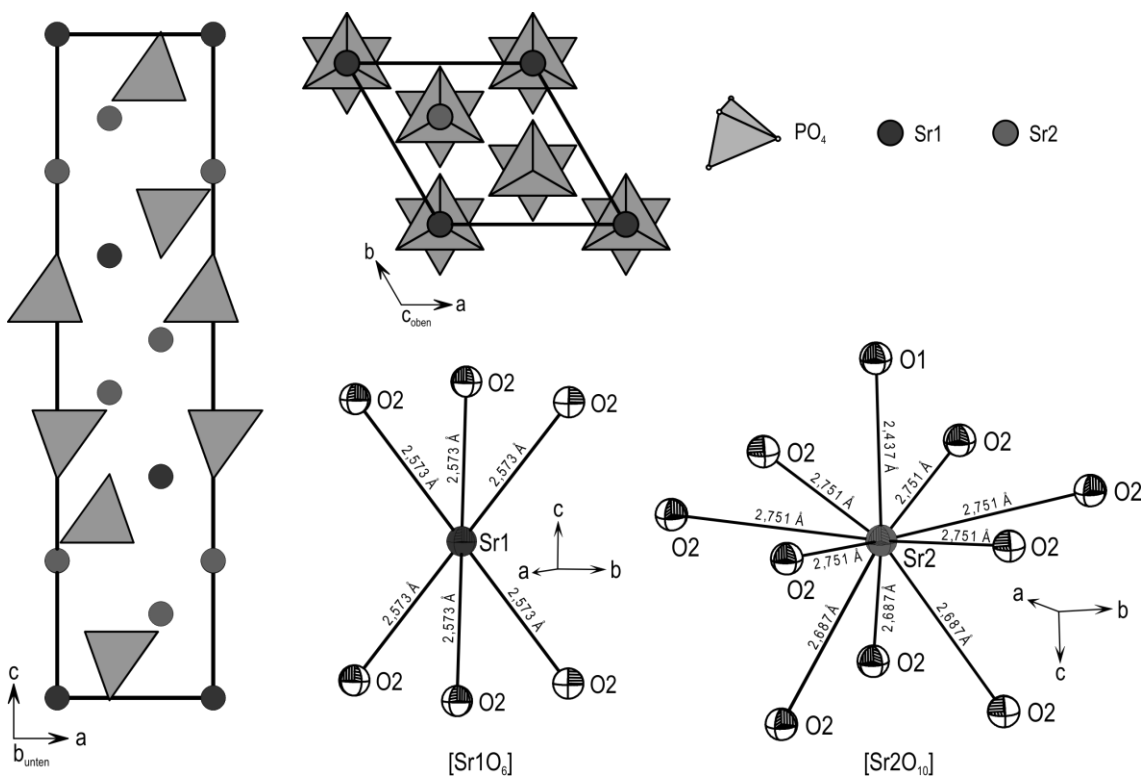


Abbildung 1.5: Kristallstruktur von $Sr^{II}_3(PO_4)_2$ ^[85] {*Palmierit*-Strukturfamilie, Aristotyp: $K_2Pb(SO_4)_2$,^[86] RG: $R\bar{3}m$ (Nr. 166), $Z = 3$, $a = 5,3917$ Å, $c = 19,7981(15)$ Å} und ORTEP-Darstellung ^[613] der Koordinationssphäre um Strontium. Europium(II)-orthophosphat $Eu^{II}_3(PO_4)_2$ tritt isotyp zu $Sr^{II}_3(PO_4)_2$ auf.

die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder isoliert vorliegen. Der beschriebene Strukturtyp tritt ebenfalls bei Phosphaten auf. Entsprechende Vertreter weisen Zusammensetzungen gemäß $M^{I+II}_{4x-1}M^{III+x}(\text{PO}_4)_{3x}$ ($x = 1, 2, 3, \dots$) auf. Charakteristisch ist hierbei das $(M^{I+II})/P$ -Verhältnis von $4/3$. Am häufigsten zu finden sind Phosphate mit $x = 1$ {s. $\text{Ca}^{II}_3M^{III}(\text{PO}_4)_3$ (M : Sc, Y, La – Nd, Sm – Gd, Bi),^[90–101] $\text{Cd}^{II}_3\text{Bi}^{III}(\text{PO}_4)_3$,^[98] $(\text{Sr},\text{Ba})^{II}_3M^{III}(\text{PO}_4)_3$ (M : Sc, Y, In, La – Nd, Sm – Lu, Bi),^[30,90,94,96–100,102–115] $\text{Pb}^{II}_3M^{III}(\text{PO}_4)_3$ (M : Sc – Cr, Fe, Y, In, Sb, La – Nd, Sm – Lu, Tl, Bi)^{[90,91,98,99,106,111,116–118,125]}}. Mit $x = 2$ {s. $\text{Ca}^{II}_7\text{Zr}^{IV}(\text{PO}_4)_6$,^[119] $(\text{Sr},\text{Pb})^{II}_7M^{IV}(\text{PO}_4)_6$ (M : Ti, Zr, Sn, Hf, Th, U),^[106,108,119,120] $\text{Ba}^{II}_7M^{IV}(\text{PO}_4)_6$ (M : Zr, Sn, Ce, Th, U)^{[90,108,119,120]}} und $x = 3$ {(Sr,Ba)^{II}₁₁Ta^V(PO₄)₉,^[91,106,120] $\text{Pb}^{II}_{11}M^{IV}(\text{PO}_4)_9$ (M : Nb, Ta, Sb)^{[91,106,117,120,121]}} sind weit weniger Phosphate bekannt. Verbindungen wie $\text{Na}_3\text{Bi}^{V}_5(\text{PO}_4)_6$ ^[124] zeigen zudem, dass einwertige Kationen ebenfalls in die *Eulytin*-Struktur eingebaut werden können. Darüber hinaus ist die teilweise Substitution von Phosphat durch Sulfat oder Chromat {s. $(\text{Sr},\text{Pb})^{II}_4(\text{Cr}^{VI}\text{O}_4)(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}^{II}_4(\text{SO}_4)(\text{PO}_4)_2$ ^{[122,123]}} möglich. Verbindungen wie $\text{Pb}^{II}_3\text{Cr}^{III}(\text{PO}_4)_3$ sind aus kristallographischer Sicht sehr interessant, da sich hierbei Kationen mit stark voneinander abweichenden Radien (1,19 vs. 0,61 Å bei KZ = 6)^[36] statistisch auf der Bismutlage verteilen. Anzeichen für eine Symmetrierniedrigung, wie etwa durch eine geordnete Verteilung der Atome, wurden zunächst nicht gefunden. Erst im Jahre 2005 fanden SHPANCHENKO *et al.* entsprechende Hinweise darauf bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen an $\text{Pb}^{II}_3M^{III}(\text{PO}_4)_3$ (M : V, Fe).^[125] Eine weitere Besonderheit stellt $\text{Pb}^{II}_8(\text{PO}_4)_5$ dar.

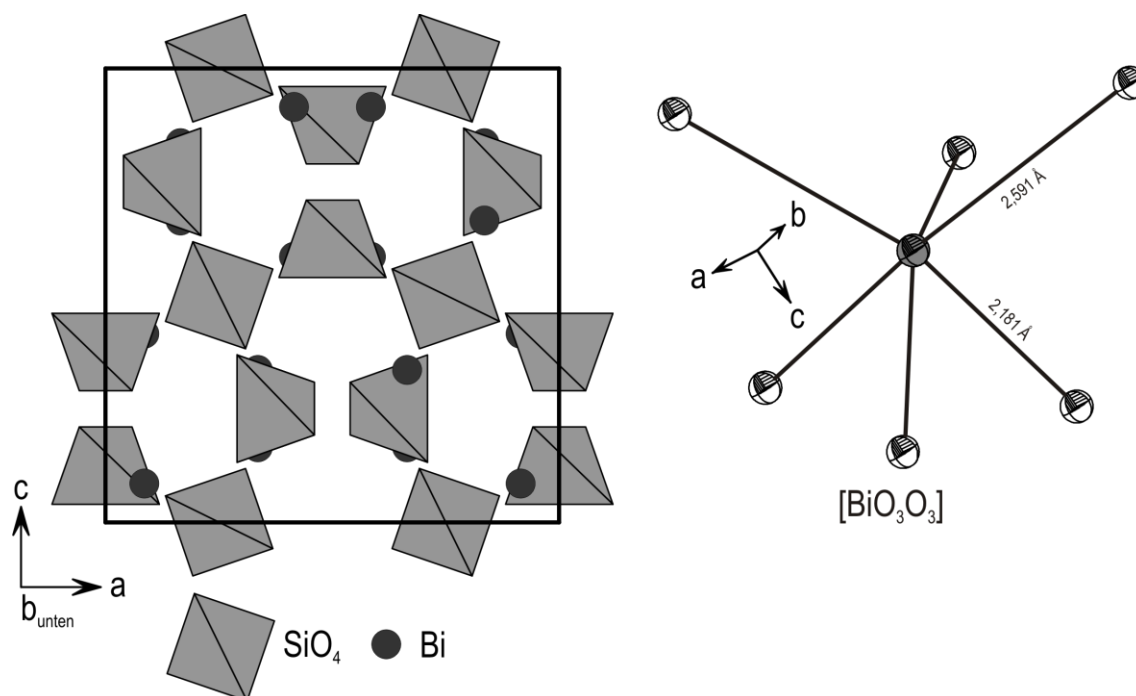


Abbildung 1.6: Kristallstruktur von Bismut(III)-silicat $\text{Bi}^{III}_4(\text{SiO}_4)_3$ ^[127] {RG: $I\bar{4}3d$ (Nr. 220), $a = 10,2867(5) \text{ \AA}$, $Z = 4$, Mineralbezeichnungen: *Eulytin*, *Agricolit*, *Wismutblende* und *Kieselwismut*^{[128]}} und ORTEP-Darstellung^[613] der Koordinationssphäre um Bismut $[\text{BiO}_6]$.

Für diese Verbindung wird angenommen, dass Iodid- und Phosphationen statistisch auf den Silicatlagen des *Eulytins* verteilt sind.^[126]

Oligo- und Metaphosphate. Die Oligo- und Metaphosphate der Lanthanoide weisen eine breite Zusammensetzungsspanne hinsichtlich des *Ln* / P-Verhältnisses auf. Die zahlenmäßig größte Gruppe bilden dabei die *catena*- und *cyclo*-Metaphosphate. Diese Verbindungen werden mit der Summenformel $Ln^{III}(PO_3)_3$ beschrieben.

Die *catena*-Metaphosphate enthalten kettenartige Polyphosphatanionen gemäß $\infty [PO_2O_{2/2}]^-$. Diese Anionen weisen eine große strukturelle Flexibilität auf und tragen so stark zur Strukturvielfalt in dieser Phosphatklasse bei.^[129] Für La – Gd ist eine orthorhombische Modifikation {RG: $C222_1$ (Nr. 20), $Z = 4$ } bekannt, in der die Kationen Ln^{3+} eine unsymmetrische Koordination durch acht Sauerstoffatome aufweisen.^[40,130–139] Die kleineren Kationen Ln^{3+} aus der Lanthanoidenreihe (*Ln*: Sm – Lu) kristallisieren dagegen in eng verwandten Strukturen mit monoklinen Gittern {RG: Cc (Nr. 9),^[140–142] $P2_1/c$ (Nr. 14),^[93,143–146] $I2/a$ (Nr. 15)^[137,140,143,145,147]}, in denen die Kationen Ln^{3+} nahezu oktaedrisch durch Sauerstoffatome koordiniert sind. Im Falle von Sm, Eu und Gd sind beide Modifikationen bekannt. Der Übergang zwischen den polymorphen Formen von $Eu^{III}(PO_3)_3$ ^[137,138,145,146] wird in dieser Arbeit beschrieben. Für *catena*-Metaphosphate $Ln^{III}(PO_3)_3$ mit Metallen aus der zweiten Hälfte der Lanthanoidenreihe sind weitere Strukturvarianten bekannt. Im Jahre 1984 beschrieben DOROKHOVA *et al.* eine zweite monokline Struktur für $Er^{III}(PO_3)_3$ {RG: Pm (Nr. 6), $Z = 4$ }.^[148] Für $Yb^{III}(PO_3)_3$ und $Lu^{III}(PO_3)_3$ wurde ein weiterer trigonaler Typ {RG: $R\bar{3}$ (Nr. 148), $Z = 24$ } beschrieben.^[149,150] In beiden Fällen sind die Kationen Ln^{3+} oktaedrisch durch Sauerstoffatome koordiniert. Eine bis heute nicht vollständig charakterisierte trikline Modifikation ist zudem für $Yb^{III}(PO_3)_3$ bekannt.^[151]

Neben den *catena*-Metaphosphaten $Ln^{III}(PO_3)_3$ sind für die redoxaktiven Metalle Cer und Europium ebenfalls Vertreter beschrieben, die lediglich Eu^{2+} bzw. Ce^{4+} enthalten. Die Struktur vom *catena*-Metaphosphat $Ce^{IV}(PO_3)_4$ {RG: $C2/c$ (Nr. 15), $Z = 16$ }^[152,153] wurde von HÖPPE *et al.* anhand von Einkristalldaten verfeinert. Für Ce^{4+} zeigt sich hierin eine verzerrte achtfache Koordination durch Sauerstoffatome. Im Gegensatz dazu sind für „ $Eu^{II}(PO_3)_2$ “^[154] lediglich Pulverdaten ohne Indizierung zu finden. Die Existenz von „ $Eu^{II}(PO_3)_2$ “ sollte in dieser Arbeit überprüft werden.

Die *cyclo*-Metaphosphate weisen als charakteristisches Strukturmerkmal zu Ringen zusammengeschlossene Metaphosphatketten auf. Kristallographisch charakterisierte Vertreter sind die kubischen *cyclo*-Tetraphosphate $Ln^{III}_4(P_4O_{12})_3$ {*Ln* = Tm, Yb, Lu; $Al(PO_3)_3$ -Strukturtyp,^[155] RG: $I\bar{4}3d$ (Nr.

220), $Z = 4$ }.^[156] Die Kristallstruktur dieser Verbindungen weist isolierte *cyclo*-Tetraphosphatgruppen $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ auf, die zu oktaedrischen Koordinationspolyedern um die Kationen Ln^{3+} führen.

Die Kenntnisse über die Polyphosphate der Lanthanoide stützen sich hauptsächlich auf Pulverdaten und umfassen Di-, Tri- und Tetraphosphate. Die Pyrophosphate weisen Diphosphationen $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ auf und sind je nach Oxidationszustand des Metalls unterschiedlich zusammengesetzt. Das gut charakterisierte Cer(IV)-pyrophosphat $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ {RG: $\text{Pa}\bar{3}$ (Nr. 205), $Z = 4$ } kristallisiert im ZrP_2O_7 -Strukturtyp.^[157,158,159] Einkristalldaten belegen hierin für Ce^{4+} eine oktaedrische Koordination durch Sauerstoffatome. Das von M. W. SHAFER als " $\text{Eu}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$ " (tetragonal)^[160] formulierte Phosphat wurde bis heute von keinen anderen Autoren aufgegriffen. Im Rahmen der geplanten Gleichgewichtsuntersuchungen im System $\text{Eu} / \text{P} / \text{O}$ sollten weitere Erkenntnisse hinsichtlich dieses Phosphats erlangt werden. Mit La, Ce, Gd, Er und Yb sind Diphosphate der Zusammensetzung $\text{Ln}^{\text{III}}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ beschrieben worden.^[47,161-164] Bislang konnte lediglich für $\text{Er}^{\text{III}}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ {RG: $I2_13$ (Nr. 199), $Z = 8$ } ein Kristallstrukturmodell abgeleitet werden.^[164] In der Struktur wird Er^{3+} verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert. Ein weiteres besonderes Merkmal stellen die flächenverknüpften Metall-Sauerstoff-Polyeder dar. Im Jahre 1972 beschrieben KUZNETSOV *et al.* die Synthese der Lanthanoid(III)-triphosphate $\text{Ln}^{\text{III}}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_3$ (Ln : Pr, Sm, Gd) aus wasserhaltigen Vorläufern bei $\vartheta \approx 250^\circ\text{C}$.^[165]

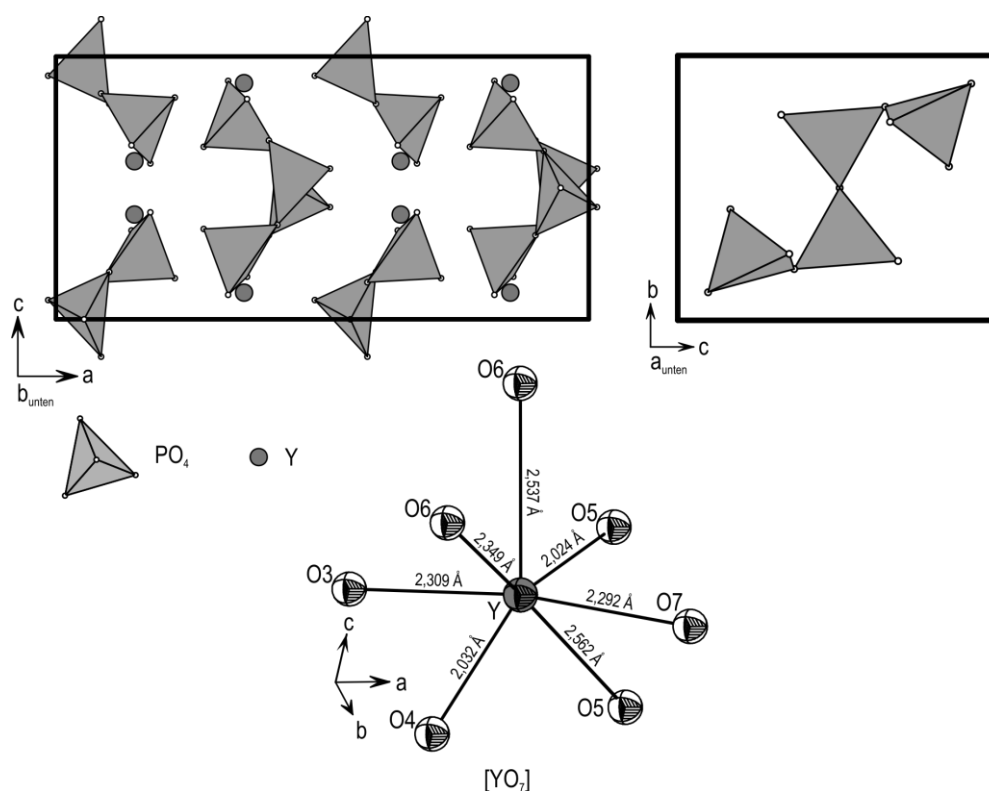


Abbildung 1.7: Kristallstruktur von $\text{Y}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ ^[168] {RG: $\text{C}222_1$ (Nr. 20), $Z = 4$, $a = 17,2817(7) \text{ \AA}$, $b = 6,9823(4) \text{ \AA}$, $c = 8,5391(3) \text{ \AA}$ }, ein separiertes Tetraphosphatanion $[\text{P}_4\text{O}_{13}]^{6-}$ und ORTEP-Darstellung ^[613] der Koordinationssphäre um Yttrium $[\text{YO}_7]$. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75 % wiedergegeben. Europium(III)-tetraphosphat ($\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$) kristallisiert isotop zu $\text{Y}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$.

Eine Indizierung der publizierten Strichdiagramme erfolgte nicht. Weitere Vertreter dieser Art sind nicht bekannt. Ein vergleichbarer Kenntnisstand bestand zu Beginn der vorliegenden Arbeit hinsichtlich der Lanthanoid(III)-tetraphosphate $Ln^{III}_2P_4O_{13}$ mit La, Nd und Gd.^[40,45,47,166] Für $Eu^{III}_2P_4O_{13}$ erkannten ESSEHLI *et al.*^[167] die Isotypie zu $Y^{III}_2P_4O_{13}$ ^[168] {RG: C222₁ (Nr. 20), Z = 4}. Charakteristische Merkmale dieser Struktur sind verzerrte $[Y^{III}O_7]$ -Polyeder sowie isolierte $[P_4O_{13}]^{6-}$ -Gruppen (s. Abb. 1.7). Die Kenntnisse über die Kristallstruktur und die chemischen Eigenschaften von $Eu^{III}_2P_4O_{13}$ sollten durch diese Arbeit erweitert werden.

Ultraphosphate. Den größten Kondensationsgrad unter allen Phosphaten weisen die Ultraphosphate $Ln^{III}P_5O_{14}$ auf. In deren Strukturen sind neben kettenbildenden Q^2 -Gruppen auch vernetzende Q^3 -Gruppen enthalten (s. Abb. 1.8). Das Verhältnis Q^2 / Q^3 im Polyanionennetzwerk $[P_5O_{14}]^{3-}$ beträgt $3/2$. Aufgrund der zahlreichen Verknüpfungsmöglichkeiten dieser Q^n -Gruppen sind für die Ultraphosphate $Ln^{III}P_5O_{14}$ viele Strukturvarianten bekannt. Wie im Falle der *catena*-Metaphosphate $Ln^{III}P_3O_9$

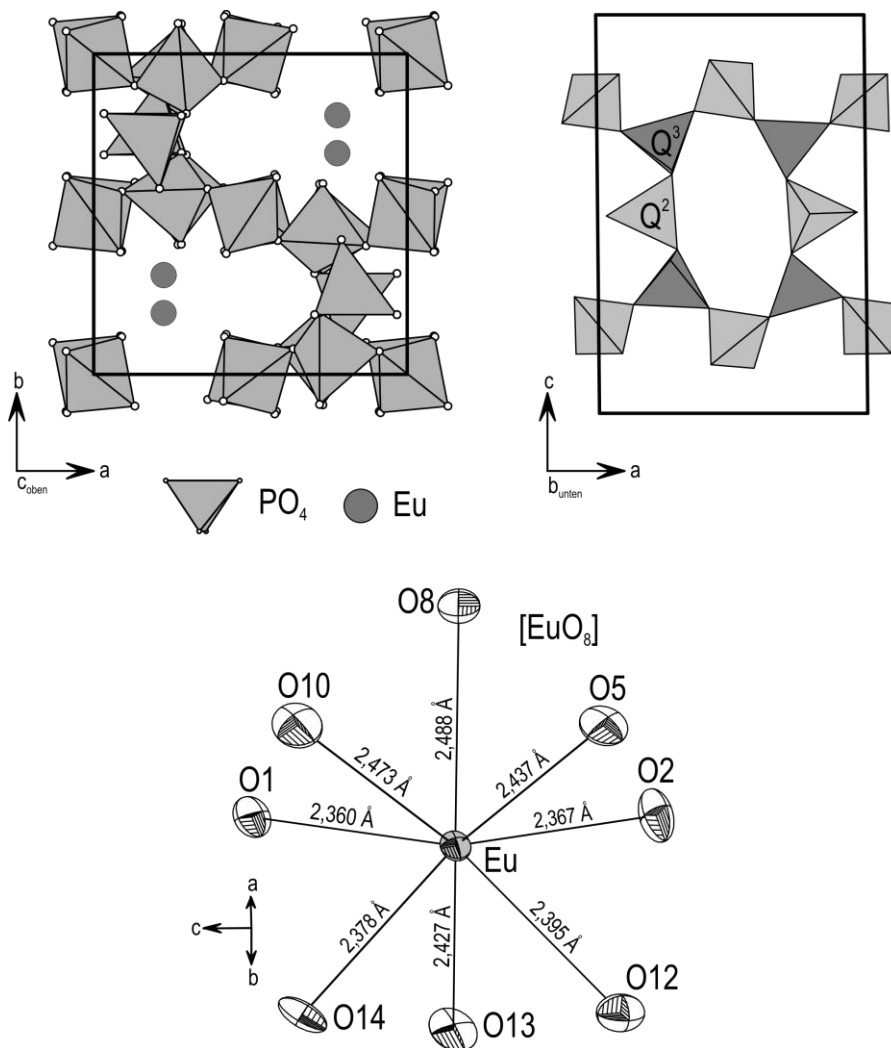


Abbildung 1.8: Kristallstruktur von Europium(III)-ultraphosphat $Eu^{III}P_5O_{14}$ ^[21] {Aristotyp: $Tb^{III}P_5O_{14}$, RG: $P2_1/c$ (Nr. 14), Z = 4, $a = 8,7491(1)$ Å, $b = 8,9327(1)$ Å, $c = 12,9768(2)$ Å, $\beta = 90,534(1)^\circ$ }, Struktur des Polyanions $[P_5O_{14}]^{3-}$ sowie ORTEP-Darstellung^[613] der Koordinationssphäre um Europium $[EuO_8]$.

treten einige Lanthanoide in mehr als einer Modifikation auf. In der Literatur wird zwischen vier Strukturtypen unterschieden (Typ I bis IV). Typ I beschreibt den monoklinen $\text{TbP}_5\text{O}_{14}$ -Strukturtyp {RG: $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$ }, in dem die größeren Kationen Ln^{3+} (La – Nd und Sm – Tb) kristallisieren.^[21,136,145,169–177] In dieser Strukturvariante werden die Kationen Ln^{3+} durch acht Sauerstoffatome koordiniert (s. Abb. 1.8). Typ II beschreibt den ebenfalls monoklinen $\text{YbP}_5\text{O}_{14}$ -Strukturtyp {RG: $C2/c$ (Nr. 15), $Z = 8$ }.^[173,178–183] Diese Modifikation ist für Dy – Lu bekannt und weist ein komplexes, dreidimensional verknüpftes Polyanionennetzwerk auf. Im Jahre 2009 konnte A. MBAREK zeigen, dass $\text{Eu}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$ und $\text{Gd}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$ ebenfalls in der Raumgruppe $C2/c$ kristallisieren. Die Charakterisierung erfolgte dabei anhand von Einkristalldaten.^[22] Für $\text{Ho}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$ und $\text{Er}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$ ist neben der monoklinen auch eine orthorhombische Modifikation {RG: $Pnma$ (Nr. 62), $Z = 4$ } bekannt.^[184,185] Diese Modifikation entspricht dem $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ -Strukturtyp und wird in der Literatur als Typ III kategorisiert. Der trikline Typ IV {RG: $P1$ (Nr. 1), $Z = 2$ } tritt lediglich im Falle von $\text{Ce}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$ auf.^[189] Eine weitere orthorhombische Modifikation {RG: $Pmna$ (Nr. 53), $Z = 4$ } ist für La – Nd bekannt.^[177,186–188] Darüber hinaus berichteten SUNGUR *et al.* im Jahre 1983 über eine orthorhombische Modifikation des Phosphats $\text{Gd}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$ {RG: $Pna2_1$ (Nr. 33), $Z = 4$ }, für die jedoch bisher kein Strukturmodell abgeleitet wurde.^[169]

Für eine ausführliche Zusammenfassung zu Lanthanoidverbindungen, die ebenfalls andere komplex zusammengesetzte Anionen (z. B. Silicate, Sulfate, Carbonate) umfasst, wird auf M. S. WICKLEDER^[190,647] verwiesen.

1.5 Das Vierstoffsystem Eu / Ti / P / O

Begleitend zu den Gleichgewichtsuntersuchungen im ternären System Eu / P / O waren entsprechende Untersuchungen ebenfalls für das quarternäre System Eu / Ti / P / O geplant. Dabei konnte auf ein breites Wissen über die ternären Systeme Ti / P / O und Eu / Ti / O und zurückgegriffen werden. Aufgrund früherer Arbeiten von LITTERSCHEID *et al.* { $\text{Cr}^{\text{II}}_3\text{Ti}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_6$ und $\text{Cr}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ^[277]}, S. TITLBACH { $\text{Cr}^{\text{II}}_{1,57}\text{Ti}^{\text{III}}_{1,14}\text{Ti}^{\text{IV}}_{2,86}(\text{PO}_4)_6$ ^[278]} und SCHÖNEBORN *et al.* { $\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ ^[279,280]} zum Vierstoffsystem Cr / Ti / P / O bestand die Hoffnung, im System Eu / Ti / P / O ebenfalls eine Reihe quarternärer Phosphate zu finden, die Erkenntnisse zum Verhalten zwischen den Redoxpaaren $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ und $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ in Phosphaten liefern könnten. Erstaunlicherweise war lediglich ein einziges quarternäres Phosphat mit Europium und einem Übergangsmetall bekannt. Dabei handelt es sich um das von BYKOV *et al.*^[441] beschriebene $\text{Eu}^{\text{III}}_{1/3}\text{Zr}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ aus der NASICON-Strukturfamilie.^[241] Mit anderen Elementkombinationen waren dahingegen bereits sehr viele Vertreter dieser Strukturfamilie bekannt. Die Zusammensetzungen dieser Phosphate können in Abhängigkeit von den Oxidationsstufen der Metalle variieren. (**Typ I-a**): $M^{\text{II}}_{1/2}M^{\text{II}}_2(\text{PO}_4)_3$ {Beispiele: $M^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (M : Mg,^[417]

Ca,^[419,420] Sr,^[420,425] Ba,^[427,440] Pb,^[106,429] Mn,^[431,432] Fe,^[434,462] Co,^[431,435] Cu,^[436] Cd^[438]), $M^{II}_{1/2}Zr^{IV}_2(PO_4)_3$ (M : Ca,^[421-423] Sr,^[422,423,426] Ba,^[423,427,428] Pb,^[430] Mn,^[430,433] Cu,^[437] Cd^[430,439]), $Ca^{II}_{1/2-x}Eu^{II}_xZr^{IV}_2(PO_4)_3$ ($x = 0,05$),^[460] $M^{II}_{1/2}Hf^{IV}_2(PO_4)_3$ (M : Mg, Ca, Sr, Ba),^[418] $Ca^{II}_{1/2}Sn^{IV}_2(PO_4)_3$ ^[424]), (**Typ I-b**): $M1^{II}_{1/2}M2^{IV}M3^{IV}(PO_4)_3$ {Beispiel: $Sn^{II}_{1/2}Ti^{IV}Nb^{IV}(PO_4)_3$ ^[461]}, (**Typ II**): $M1^{III}_{1/3}M2^{IV}_2(PO_4)_3$ {Beispiele: $La^{III}_{1/3}Ti^{IV}_2(PO_4)_3$,^[443] $M^{III}_{1/3}Zr^{IV}_2(PO_4)_3$ (M : La,^[442] Ce,^[441] Eu,^[441,444] Yb^[441])}, (**Typ III-a**): $M1^{II}M2^{III}M2^{IV}(PO_4)_3$ {Beispiele: $Ba^{II}Mo^{III}Mo^{IV}(PO_4)_3$,^[456] $Mn^{II}_{1/2+x}Ti^{III}_{2x}Ti^{IV}_{2-2x}(PO_4)_3$ ($x = 0,325$)^[462]} und (**Typ III-b**): $M1^{II}M2^{III}M3^{IV}(PO_4)_3$ {Beispiele: $M^{II}Cr^{III}Ti^{IV}(PO_4)_3$ (M : Mg,^[447] Ca,^[445,447] Sr,^[445,447] Ba,^[445-447] Pb,^[447] Mn,^[447,448] Co,^[447] Ni,^[447] Cu,^[449] Zn,^[447] Cd^[447]), $M^{II}Fe^{III}Ti^{IV}(PO_4)_3$ (M : Ca,^[445,450,451] Sr,^[445,452] Ba,^[445,446] Pb,^[453,454] Mn,^[452] Cd^[451,454]), $Ba^{II}V^{III}Ti^{IV}(PO_4)_3$,^[455] $Ca^{II}Ga^{III}Ti^{IV}(PO_4)_3$,^[445] $M^{II}Cr^{III}Sn^{IV}(PO_4)_3$ (M : Ca,^[445,457] Sr,^[457,458] Ba^[457]), $M^{II}Fe^{III}Sn^{IV}(PO_4)_3$ (M : Ca,^[457,459] Sr,^[457,458] Ba,^[457] Cd^[459])}

Neben der Existenz von mindestens einem Phosphat mit *NASICON*-Struktur^[241] war in diesem System ebenfalls die Existenz eines Vertreters mit *Eulytin*-Struktur (s. Abb. 1.6) zu vermuten. Alleine aufgrund der Redoxaktivität von Titan (Ti^{3+}/Ti^{4+}) waren für ein solches Phosphat zumindest zwei Summenformeln denkbar, " $Eu^{II}_7Ti^{IV}(PO_4)_6$ " und " $Eu^{III}_3Ti^{III}(PO_4)_3$ ".

Titan. Das Element wurde 1791 von W. GREGOR entdeckt^[37] und kristallisiert bei Umgebungsbedingungen im hexagonalen Mg-Typ^[207] {RG: $P6_3/mmc$ (Nr. 194), α -Modifikation}.^[4,344,351,353,357-360] Knapp oberhalb von 882 °C tritt der kubisch-innenzentrierte W-Typ^[5] auf {RG: $Im\bar{3}m$ (Nr. 229), β -Modifikation}.^[4,358,361] Bei ω -Ti {RG: $P6/mmm$ (Nr. 191), CaHg₂-Strukturtyp^[208]}, einer weiteren bekannten Modifikation, handelt es sich um eine Hochdruckform des Metalls.^[363] Darüber hinaus sind in der ICSD-Datenbank^[33] mehrere Einträge zu hypothetischen Modifikationen von Titan vorhanden (γ - und δ -Ti (Hochdruckformen, RG: $Cmcm$, Nr. 63),^[362] Cu-Typ (RG: $Fm\bar{3}m$, Nr. 225)^[209,360,364] und Pa-Typ (RG: $I4/mmm$, Nr. 139)),^[210,360] die an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden sollen.

Das binäre System Ti / O. Das System Ti / O ist gut erforscht und weist eine bemerkenswerte Anzahl von stöchiometrischen Verbindungen auf, was nicht zuletzt der Redoxaktivität von Titan geschuldet ist. Systematische Untersuchungen dieses Systems erfolgten unter anderem durch PORTER *et al.*^[281] und WAHLBECK *et al.*^[282] in den 1960er-Jahren. Es resultierte eine weitgehende Aufklärung des Phasenbestands und der Gleichgewichtsbeziehungen. Nichtsdestotrotz konnten auch in der Folgezeit eine Reihe weiterer Vertreter dieses Systems identifiziert werden, die jedoch häufig nur unter speziellen Voraussetzungen, zum Beispiel bei hohen Drücken oder relativ milden Bedingungen, synthetisiert werden können. Für Aufsehen sorgte im Jahr 2012 die Entdeckung des hauptsächlich aus Titandioxid bestehenden Minerals *Panguit* {RG: $Pbca$ (Nr. 61)}. Dieses Mineral wurde im *Allende*-Meteoriten (Einschlag in Mexiko im Jahre 1969) nachgewiesen und war zuvor unbekannt. Laut MA *et al.* handelt es sich um eines der ältesten Minerale des Sonnensystems.^[317]

Das in der Natur vorkommende Titandioxid ist die wichtigste Verbindung des Zweistoffsystems, da es unter anderem als Lebensmittelzusatzstoff (Code: E171) [283] und Weißpigment [284] eine große industrielle Bedeutung hat. *Rutil* {RG: $P4_2/mnm$ (Nr. 136)}, [286–292,297,298,359] *Anastas* {RG: $I4_1/amd$ (Nr. 141)} [285,286,288,291,293,297,359] und *Brookit* {RG: $Pbca$ (Nr. 61)} [285,287,288,294,297] sind die am häufigsten in der Natur auftretenden Formen dieses Oxids. Bei hohen Temperaturen wandeln sich *Anastas* und *Brookit* zu *Rutil* um. [306] Bei einem Druck von circa 25 GPa nimmt Titandioxid eine hexagonale Struktur an {RG: $P6_3$ (Nr. 173)}. [304] Bei Druckentlastung wurde die Umwandlung in den α - PbO_2 -Strukturtyp [198] {RG: $Pbcn$ (Nr. 60)} beobachtet. [297,300] Lediglich für die zweitgenannte Hochdruckmodifikation existieren Einkristalldaten. Solche Daten sind ebenfalls für zwei weitere Polymorphe von Titandioxid vorhanden, die lediglich bei „moderaten“ Temperaturen stabil sind. Dabei handelt es sich zum einen um β - $Ti^{IV}O_2$ {*ht*- VO_2 -Strukturtyp, [199] RG: $C2/m$ (Nr. 12)}, [302,303] das etwas unterhalb von 350 °C durch Dehydratation aus $H_2Ti^{IV}_3O_7$ synthetisiert werden kann. Diese Modifikation wandelt sich bei Erwärmung auf 500 – 600 °C zu *Anastas* um. Des Weiteren belegten AKIMOTO *et al.* das Vorkommen von Titandioxid im *Ramsdellit*-Strukturtyp [200] {RG: $Pbnm$ (Nr. 62)}. Die Autoren beobachteten dabei oberhalb von 366 °C die Umwandlung in den *Brookit*-Strukturtyp. [299] In der ICSD-Datenbank [33] konnten darüber hinaus mehrere Einträge zu hypothetischen Hochdruckmodifikationen von Titandioxid gefunden werden {Strukturtypen: Au_2Ti (RG: $I4/mmm$, Nr. 139), [301] *Baddeleyit* (RG: $P2_1/c$, Nr. 14), [296,297] *Barringerit* (RG: $P\bar{6}2m$, Nr. 189), [297,301] *Cotunnit* (RG: $Pnma$, Nr. 62), [295,297,301] *Fluorit* (RG: $Fm\bar{3}m$, Nr. 225), [297] orthorhombischer Typ (RG: $Pca2_1$, Nr. 29), [297] *Pyrit* (RG: $Pa\bar{3}$, Nr. 205) [297] und *Tiefquarz* (RG: $P3_121$, Nr. 152) [298]}, die hier nicht weiter diskutiert werden sollen. Zusätzlich existiert ein Eintrag mit der Raumgruppe $P1$. [305] Dabei handelt es sich um eine „ $Sr^{II}Ti^{IV}O_3(001)$ - $c(4\times 2)$ -Oberflächenrekonstruktion“ und nicht um eine tatsächlich auftretende Modifikation von Titandioxid.

Im Zusammensetzungsbereich zwischen $Ti^{IV}O_2$ und $Ti^{III}_2O_3$ (Mineral: *Tistarit*) [307] treten $Ti^{III}_2Ti^{IV}O_5$ (Mineral: *Anosowit*) [322] sowie die ANDERSSON-MAGNÉLI-Phasen (Ti_nO_{2n-1} mit $4 \leq n \leq 10$, Bereich: $TiO_{1,75}$ – $TiO_{1,90}$) $Ti^{III}_2Ti^{IV}_2O_7$, [310,312,318,352] $Ti^{III}_2Ti^{IV}_3O_9$, [310,312,315,316,352] $Ti^{III}_2Ti^{IV}_4O_{11}$, [310–314,352] $Ti^{III}_2Ti^{IV}_5O_{13}$, [310–312,352] $Ti^{III}_2Ti^{IV}_6O_{15}$, [310–312,352] $Ti^{III}_2Ti^{IV}_7O_{17}$ [310–312,352] und $Ti^{III}_2Ti^{IV}_8O_{19}$ [352] auf. Alle ANDERSSON-MAGNÉLI-Phasen haben trikline Gitter. Es handelt sich um Scherstrukturen mit komplexen Verknüpfungsformen für die TiO_6 -Polyeder. Das Oxid $Ti^{III}_2Ti^{IV}_4O_{11}$ tritt ebenfalls in einer monoklinen Modifikation {RG: $C2/m$ (Nr. 12)} auf. [313] Im Bereich zwischen $TiO_{1,937}$ und $TiO_{1,972}$ ist eine weitere Serie von stöchiometrischen Phasen Ti_nO_{2n-1} (mit $16 \leq n \leq 36$) bekannt. [306,308,309] Für diese Oxide sind jedoch keine kristallographischen Informationen vorhanden. Ein enormes Problem bei der Kristallzüchtung stellen deren kleine Existenzbereiche (T - und $p(O_2)$ -Abhängigkeit) dar, die zum Teil unbekannt sind. [308] Für das gemischtvalente Titanoxid $Ti^{III}_2Ti^{IV}O_5$ sind vier Formen bekannt (α -, β -, γ - und

δ -Modifikation). Die Raumtemperaturform (β -Typ) weist eine monokline Kristallstruktur {RG: $C2/m$ (Nr. 12)}^[310,322,352] auf. Bereits deutlich unterhalb von 200 °C vollzieht sich die Umwandlung in den *Pseudobrookit*-Strukturtyp { α -Ti₃O₅, RG: $Cmcm$ (Nr. 63)}.^[321] Einkristalle der γ -Modifikation {*ht-V₃O₅*-Strukturtyp,^[201] RG: $I2/c$ (Nr. 15)}^[320] konnten durch S. H. HONG mittels chemischem Gasphasentransport {900 → 880 °C (16 Tage), Edukte: Ti^{III}₂O₃ und β -Ti^{III}₂Ti^{IV}O₅, Transportmittel: TeCl₄^[326]} erhalten werden. Bei $\vartheta \approx -23$ °C^[320] wandelt sich γ -Ti^{III}₂Ti^{IV}O₅ in die δ -Modifikation {RG: $P2/a$ (Nr. 13)}^[319] um. Das Oxid Ti^{III}₂O₃ kristallisiert im *Korund*-Strukturtyp^[202] {RG: $R\bar{3}c$ (Nr. 167)} und weist eine gewisse Phasenbreite^[323–325] auf. Bei hohen Drücken (etwa 10 GPa) konnten OVSYANNIKOV *et al.* für dieses Oxid eine weitere Modifikation {*Stibnit*-Strukturtyp,^[203] RG: $Pnma$ (Nr. 62)}^[333] nachweisen.

Im Zusammensetzungsbereich zwischen Ti^{III}₂O₃ und Ti^{II}O sind zwei gemischtvalente Titanoxide bekannt. Dabei handelt es sich zum einen um Ti^{II}₂Ti^{III}₂O₅ {RG: $I4/m$ (Nr. 87), Nb₅N₄-Strukturtyp,^[204] stabil unterhalb von 720 °C}^[334,335] und zum anderen um Ti^{II}₇Ti^{III}₂O₁₀ {RG: $Immm$ (Nr. 71), stabil unterhalb von 820 °C}.^[334]

Titanmonoxid kristallisiert in Defektvarianten des *Natriumchlorid*-Strukturtyps {RG: $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225), α -, β -, γ -Typ}^[226,228,334,342–344] und weist eine große Phasenbreite auf (TiO_{0,7} bis TiO_{1,25} bei $\vartheta \approx 1400$ °C)^[37,306,323,336–341], die sich mit abnehmender Temperatur verengt. Sowohl im Kationen- als auch im Anionenteilgitter treten dabei Vakanzten auf. Es tritt zudem eine monokline Variante von TiO {RG: $A2/m$ (Nr. 12), stabil bis $\vartheta = 990$ °C} auf, die der kubischen Struktur zwar sehr ähnlich ist, in der die Fehlstellen jedoch geordnet vorliegen.^[347] Ausgehend von extremen Bedingungen ($p = 7,7$ GPa und $\vartheta \approx 800$ °C) konnten FUJIMURA *et al.* eine hexagonale Modifikation {Zusammensetzung: TiO_{1,04} (RG: $P6/mmm$, Nr. 191)}^[336] nachweisen.^[336] Im Jahr 2016 wurde durch AMANO *et al.* eine weitere hexagonale Modifikation {RG: $P\bar{6}2m$ (Nr. 189), TaN-Strukturtyp^[327]} beschrieben, die zuvor unbekannt war.^[345] Die Züchtung von Einkristallen dieser Modifikation (ϵ -TiO) gelang in einer Bismut-Hilfsschmelze. Des Weiteren wurde 1994 von MÖHR *et al.* eine vermeintliche Hochtemperaturmodifikation in der Raumgruppe $P\bar{6}m2$ (Nr. 187) veröffentlicht. Spätere Untersuchungen der gleichen Autoren zeigten jedoch, dass es sich dabei um Titandiborid handelte.^[346]

Die als δ -TiO {RG: $P6/mmm$ (Nr. 191), TaN-Strukturtyp^[328] mit ungeordneten Sauerstoffleerstellen} bekannte Verbindung wurde von S. ANDERSSON bei Experimenten mit Einwaagen im Bereich zwischen TiO_{0,55} und TiO_{0,90} beobachtet ($\vartheta \approx 600 - 800$ °C, evakuierte Ampullen).^[348] Im Zusammensetzungsbereich zwischen TiO_{0,5} und Ti existieren die geordneten Suboxide^[306] Ti₂O {*anti*-CdI₂-Struktur,^[205] RG: $P\bar{3}m1$ (Nr. 164)}^[349–351] Ti₃O {RG: $P\bar{3}1c$ (Nr. 163)^[349,350] und $P312$ (Nr. 149)}^[355] Schichtstrukturen mit Ähnlichkeit zum *anti*-BiI₃-Typ^[206] und Ti₆O {RG: $P\bar{3}1c$ (Nr. 163)^[349] und $P31c$

(Nr. 159) ^[356]. Weitere bekannte Vertreter ($\text{TiO}_{0,48}$; $\text{TiO}_{0,428}$; $\text{TiO}_{0,325}$; $\text{TiO}_{0,176}$) ^[343,350,353,354] gehören zur Nb₂N-Strukturfamilie {RG: $P6_3/mmc$ (Nr. 194)}.^[329] Hierbei handelt es sich um Lösungen von Sauerstoff in metallischem Titan.^[330]

Das binäre System Ti / P. Im Zusammensetzungsbereich zwischen Ti und TiP {TiAs-Strukturtyp,^[211] RG: $P6_3/mmc$ (Nr. 194)}^[228,366,373] sind Ti_3P {RG: $P4_2/n$ (Nr. 86), eigener Strukturtyp},^[365,366] Ti_2P {verzerrte Fe_2P -Struktur,^[331] RG: $P\bar{6}2m$ (Nr. 189)},^[367] Ti_7P_4 {Nb₇P₄-Strukturtyp,^[332] RG: $C2/m$ (Nr. 12)},^[368] $\alpha\text{-Ti}_5\text{P}_3$ { $\beta\text{-Yb}_5\text{Sb}_3$ -Strukturtyp,^[212] RG: $Pnma$ (Nr. 62)},^[370] $\gamma\text{-Ti}_5\text{P}_3$ {Mn₅Si₃-Strukturfamilie (Mineral: *Mavlyanovit*),^[213] RG: $P6_3/mcm$ (Nr. 193)}^[366,371,372] und Ti_4P_3 {Th₃P₄-Strukturtyp,^[194] RG: $I\bar{4}3d$ (Nr. 220)}^[369] bekannt. In der Datenbank PDF-2 ^[34] existiert zudem ein Eintrag zu " $\text{Ti}_{17}\text{P}_{10}$ " (orthorhombisch).^[369] Dabei handelt es sich laut CARRILLO-CABRERA *et al.* um $\alpha\text{-Ti}_5\text{P}_3$.^[370] Den phosphorreichsten Vertreter aller bekannten Titanphosphide stellt TiP_2 {Co₂Si-Strukturtyp,^[214] RG: $Pnma$ (Nr. 62)}^[369,374] dar. Informationen bezüglich Synthese sowie physikalisch-chemischer Eigenschaften dieser Verbindungen können den angegebenen Quellen entnommen werden.

Das ternäre System Eu / Ti / O. Die systematische Untersuchung dieses Systems erfolgte bereits in den 1960er-Jahren durch MCCARTHY *et al.* (s. Abb. 1.9).^[15] Es resultierte eine weitgehende Aufklärung des Phasenbestands und der Gleichgewichtsbeziehungen. Für einige der in diesem System existierenden Verbindungen liegen jedoch bis heute keine Strukturdaten vor. Im quasi-binären System $\text{Eu}^{\text{III}}\text{O}_{1,5}$ / $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_2$ sind $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_2\text{O}_7$ {*Pyrochlor*-Typ,^[215] RG: $Fd\bar{3}m$ (Nr. 227)},^[375] $\alpha\text{-Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_5$ {Y₂TiO₅-Strukturtyp,^[216] RG: $Pnam$ (Nr. 62)}^[380,385] und $\beta\text{-Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_5$ (Hochtemperaturmodifikation, kein Strukturmodell) bekannt.^[384,385] Im quasi-binären System $\text{Eu}^{\text{II}}\text{O}$ / $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_2$ existieren $\text{Eu}^{\text{II}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_4$ {isotyp zu $\text{Sr}^{\text{II}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_4$,^[381,382] RG: $I4/mmm$ (Nr. 139), K₂NiF₄-Strukturtyp ^[221,222]}, $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{Ti}^{\text{IV}}_2\text{O}_7$ {isotyp zu $\text{Sr}^{\text{III}}_3\text{Ti}^{\text{IV}}_2\text{O}_7$,^[382,383] RG: $I4/mmm$ (Nr. 139)}, $\text{Eu}^{\text{II}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_{10}$ {isotyp zu $\text{Sr}^{\text{II}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_{10}$,^[383] RG: $I4/mmm$ (Nr. 139)} und $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_3$ (*Perowskit*-Strukturfamilie, Phasenbreite: $\text{EuTiO}_{2,5}$ bis $\text{Eu}_{0,92}\text{Ti}_{0,92}\text{O}_3$).^[15,376–379] MCCARTHY *et al.* konnten zudem ein ternäres Oxid identifizieren, dem die Summenformel " $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}_{12}\text{O}_{19}$ " zugeordnet wurde. Ein Strukturmodell für diese reduzierte Verbindung liegt bislang nicht vor.

Das ternäre System Eu / Ti / P. In ternären Systemen $\text{Eu} / M / \text{P}$ (M : Mn,^[386] Fe,^[387,398,399,403,404] Co,^[388,399,403,404] Ni,^[389,399,404,463] Cu,^[390,400,463] Zn,^[391] Ru,^[392,398,401–403] Rh,^[393,403] Pd,^[394,403] Ag,^[400] Cd,^[395] Pt,^[396,401,463] Os,^[402] Ir,^[397] Au ^[400]) wurden bereits zahlreiche ternäre Phosphide synthetisiert und kristallographisch charakterisiert. Erstaunlicherweise ist kein Vertreter mit Titan als Übergangsmetall bekannt. Ternäre Phosphide aus Systemen $\text{Ln} / \text{Ti} / \text{P}$ sind ebenfalls nicht bekannt.

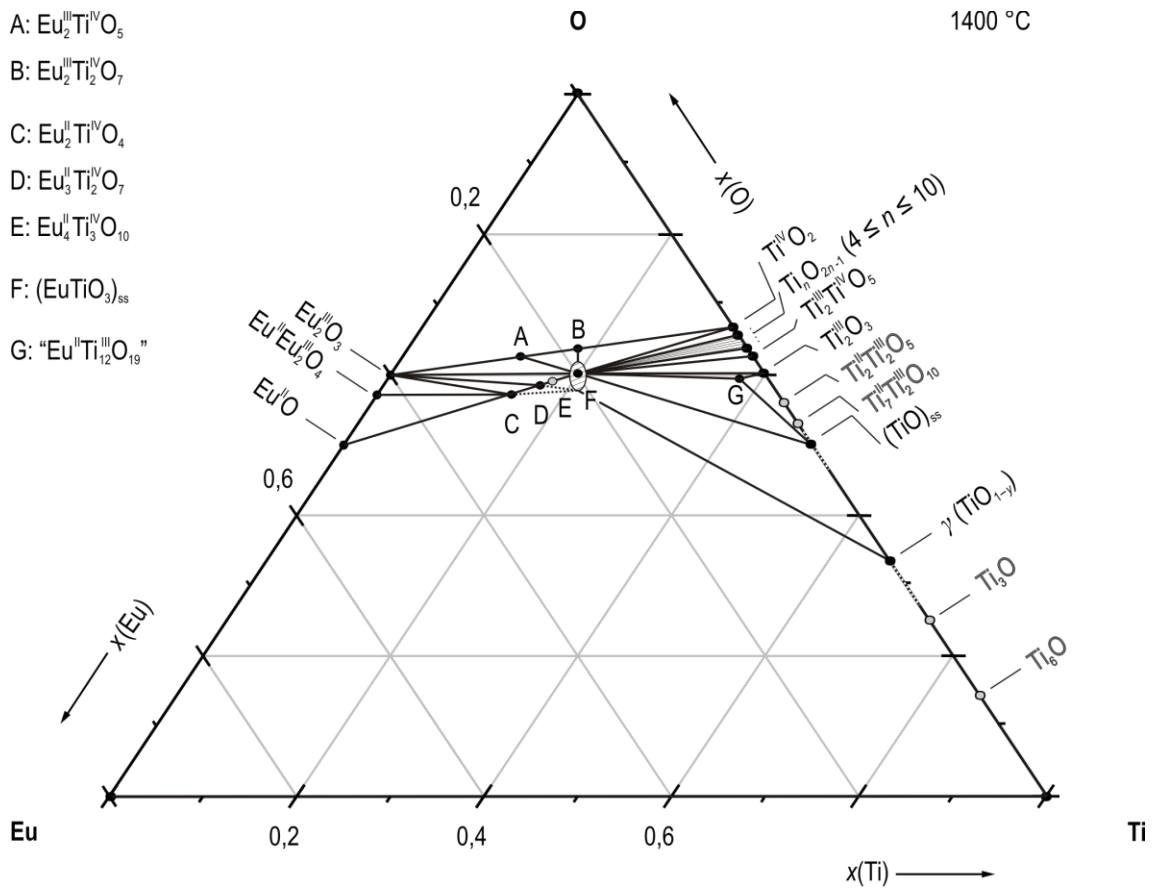


Abbildung 1.9: Gleichgewichtsphasen (●) und deren Gleichgewichtsbeziehungen (—) im ternären System Eu / Ti / O bei $T \approx 1400 \text{ °C}$ (in Anlehnung an MCCARTHY *et al.* [15]). Bekannte Phasen, die bei den Bedingungen der Experimente von MCCARTHY *et al.* nicht auftraten, sind im Phasendreieck als graue Punkte (●) mit grauer Beschriftung dargestellt.

Das ternäre System Ti / P / O. Dieses Dreistoffsystem wurde umfangreich durch R. GLAUM, R. GRUEHN und F. REINAUER untersucht.[407,464,465,473] Dabei konnten der Phasenbestand und die Gleichgewichtsbeziehungen weitestgehend aufgeklärt werden (s. Abb. 1.10).

Im quasi-binären System $\text{TiO}_2 / \text{PO}_{2,5}$ sind die Titan(IV)-phosphate $\text{Ti}^{\text{IV}}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ [407] $\{\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)\text{-Strukturfamilie,}^{[217]}$ RG: $P2_12_12_1$ (Nr. 19) $\}$ und $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ [415] $\{\text{ZrV}_2\text{O}_7\text{-Strukturtyp,}^{[218]}$ RG: $Pa\bar{3}$ (Nr. 205) $\}$ bekannt. In der Datenbank PDF-2 [34] sind zusätzlich Einträge für "Ti^{IV}₂P₂O₉" [409,413] und "Ti^{IV}₄P₆O₂₃" [414] zu finden. Diese Verbindungen wurden von REINAUER *et al.* [407] jedoch nicht bestätigt.

Im quasi-binären System $\text{TiO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ sind die Titan(III)-phosphate $\text{Ti}^{\text{III}}\text{PO}_4$ $\{\text{CrVO}_4\text{-Strukturtyp,}^{[219]}$ RG: $Cmcm$ (Nr. 63) $\}$ [410,411] und $\text{Ti}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ $\{\text{Rh}(\text{PO}_3)_3\text{-Strukturtyp,}^{[220]}$ RG: $I1c1$ (Nr. 9) $\}$ [416] bekannt. Für $\text{Ti}^{\text{III}}\text{PO}_4$ wurde von LECLAIRE *et al.* zunächst die Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr. 11) [412] bestimmt („CrVO₄ sublattice“). Spätere Neutronenbeugungsexperimente von GLAUM *et al.* führten zu einer orthorhombischen Raumgruppe $\{Cmcm$ (Nr. 63) $\}$ für diese Verbindung.[410]

Im quasi-ternären System $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_2 / \text{Ti}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7 / \text{Ti}^{\text{III}}\text{PO}_4$ existieren darüber hinaus die sogenannten „R-Phasen“. Dabei handelt es sich um die gemischtvalenten Phosphate $\text{Ti}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$ (orthorhombisch, „R1-Phase“, strukturell verwandt mit $\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$), $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ {RG: $F2dd$ (Nr. 43), „R2-Phase“} und $\text{Ti}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_8$ (orthorhombisch, „R3-Phase“).^[279,407] Da die genauen Zusammensetzungen dieser Phasen nach ihrer Entdeckung zunächst nicht bestimmt wurden, sind in der Literatur auch einige geschätzte Summenformeln zu finden (z. B. „ $\text{Ti}_{31}\text{P}_{24}\text{O}_{120}$ “ / „ $\text{Ti}_9\text{P}_7\text{O}_{35}$ “ (R1), „ $\text{Ti}_{95}\text{P}_{72}\text{O}_{360}$ “ / „ $\text{Ti}_{18}\text{P}_{14}\text{O}_{69}$ “ (R2) und „ $\text{Ti}_{20}\text{P}_{16}\text{O}_{77}$ “).^[279,473,407,408,464] Titan(II)-phosphate (wie etwa „ $\text{Ti}^{\text{II}}_2\text{P}_2\text{O}_7$ “) sind unbekannt. Der Grund hierfür ist die Redoxreaktion von Ti^{2+} und P^{5+} .^[464,473]

Des Weiteren sind mit $\text{Ti}_3\text{O}_{0,58}\text{P}$ {RG: $Cmcm$ (Nr. 63), Cr_3C_2 -Defektstruktur}^[405] und $\text{Ti}_3\text{O}_2\text{P}$ {RG: $P\bar{3}m1$ (Nr. 164), eigener Strukturtyp}^[406] auch zwei Titanoxidphosphide im Dreistoffsystem $\text{Ti} / \text{P} / \text{O}$ bekannt.

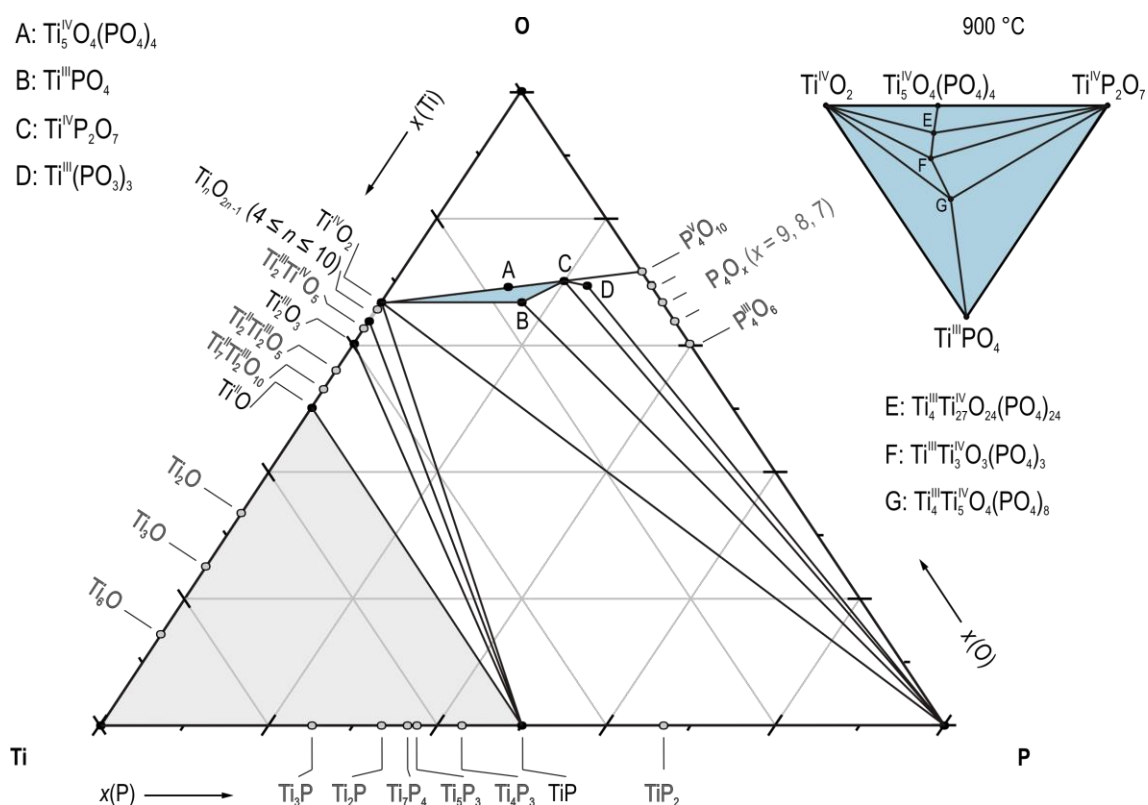


Abbildung 1.10: Gleichgewichtsphasen (●) und deren Gleichgewichtsbeziehungen (—) im ternären System $\text{Ti} / \text{P} / \text{O}$ bei $\vartheta \approx 900 \text{ °C}$ (in Anlehnung an R. GLAUM, R. GRUEHN und F. REINAUER).^[407,464,465,473] Bekannte Phasen, die bei den Gleichgewichtsexperimenten der oben zitierten Autoren nicht auftraten, sind im Phasendreieck als graue Punkte (●) mit grauer Beschriftung dargestellt. Das Phasengebiet $\text{TiO}_2 / \text{TiP}_2\text{O}_7 / \text{TiPO}_4$ (▼) ist vergrößert abgebildet („R-Phasen“: R1 [E: $\text{Ti}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_{27}\text{O}_{24}(\text{PO}_4)_{24}$], R2 [F: $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$], R3 [G: $\text{Ti}^{\text{III}}_4\text{Ti}^{\text{IV}}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_8$]).^[279] Die Gleichgewichtsbeziehungen im grauen Bereich sind unbekannt.

1.6 Redoxverhalten von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ gegenüber Übergangsmetallen

An die Untersuchungen zum Vierstoffsystem $\text{Eu} / \text{Ti} / \text{P} / \text{O}$ anknüpfend sollte das Redoxverhalten von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ auch gegenüber anderen Übergangsmetallen untersucht werden. Zur Abschätzung des Verhaltens zwischen den Redoxpaaren $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ und M/M^{n+} in Phosphaten dienen die bekannten Redoxpotentiale $E(\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+})$ und $E(M/M^{n+})$ in wässriger Lösung ^[37,573–581] sowie in binären Systemen M/O (s. Habilitationsschrift von P. SCHMIDT ^[466]).

2 Gleichgewichtsbeziehungen im ternären System Europium / Phosphor / Sauerstoff

Im Laufe der vergangenen drei Jahrzehnte führten Gleichgewichtsuntersuchungen für viele ternäre Systeme $M / P / O$ (M : Ti,^[467] V,^[468] Mn,^[469] Fe,^[470] Co,^[471,472] Ni,^[473] Cu,^[474] Nb,^[473] Mo,^[475] W^[476]) zur weitgehenden Aufklärung der Phasenbestände. Parallel zur Entdeckung zahlreicher neuer Phosphate konnte zudem ein ausgeprägtes Verständnis der vorherrschenden Redoxverhältnisse erlangt werden. Die neuen Ergebnisse zum Dreistoffsystem Eu / P / O werden in diesem Kapitel vorgestellt.

2.1 Gleichgewichtsexperimente im System Eu / P / O

Die Ermittlung der Gleichgewichtsverhältnisse im Dreistoffsystem Eu / P / O erfolgte über Festkörperreaktionen in evakuierten Kieselglasampullen bei Temperaturen zwischen 950 und 1100 °C und Reaktionszeiten von maximal drei Tagen. Die Reaktanden wurden in den meisten Fällen zu Tabletten gepresst, wobei das Pressen nicht nur der Begünstigung von Festkörperreaktionen diene, sondern auch zur Minimierung der Kontaktfläche mit der Ampullenwand. Beim Einsatz von Stoffen wie $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ und Europium (Metall), die bei höheren Temperaturen zu extremem Angriff des Quarzglases führen, wurden zusätzlich Innentiegel aus Korund, Glaskohlenstoff oder Platin verwendet. Der Verzicht auf Innentiegel führte gelegentlich zur Bildung von Nebenprodukten wie $\text{Eu}^{\text{II}}_2\text{SiO}_4$ ^[18] (s. Gl. 2.1) oder $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Si}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ^[498] (s. Gl. 2.2). Zur Einstellung reduzierender Bedingungen wurden die Ampullen mit Phosphor (rot, Bruchstücke von Knapsack) und / oder Europium befüllt. Europium lag als feines Pulver (99,9 %, ChemPur) oder in Form von sog. „ingots“ (99,9 %, Alfa Aesar) vor. Das Metall weist eine enorme Empfindlichkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit auf.^[499] Bereits nach wenigen Stunden in Laboratmosphäre überzog sich das Metall mit einer gelben Schicht. Vermutlich handelte es sich dabei um $\text{Eu}^{\text{II}}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[1,3] (s. Gl. 2.3). Feine Pulver wurden sogar bereits nach wenigen Minuten an Luft für weitere Einwaagen unbrauchbar. Zum Schutz vor Luftfeuchtigkeit wurde Europium in Mineralöl oder unter Argon in Ampullen aufbewahrt und, wenn möglich, ausschließlich in Argonatmosphäre gehandhabt. Die Einwaage des Metalls erfolgte durch Differenzwägungen leerer und befüllter Ampullen. Lediglich bei der Herstellung von Tabletten mit elementarem Europium als Bestandteil konnte ein Luftkontakt nicht vermieden werden. Oxidierende Bedingungen wurden durch Tempern an Luft realisiert. Experimente an Luft wurden dabei in Gold-, Platin- oder Korundtieglern durchgeführt. Die Identifizierung der festen Reaktionsprodukte erfolgte mit Hilfe von Guinieraufnahmen. Bei Experimenten mit Einwaagepunkten innerhalb des Dreistoffsystems Eu / $\text{Eu}^{\text{II}}\text{O}$ / $\text{Eu}^{\text{II}}_4\text{P}_{2,667}$ wurden die Ampullen in Petrolether geöffnet, um die Produkte vor Luft zu schützen. Um Pulverdiffraktogramme der Produkte aufzunehmen, wurden diese in Paraffinöl verrieben und die erhaltene Dispersion zwischen zwei röntgenamorphen Folien aufgetragen. Beim Abschrecken einiger Ampullen kondensierte ein orangefarbener bis kirschroter Niederschlag an den Enden aus. In solchen Fällen wurde von der Koexistenz des enthaltenen Bodenkörpers mit $\text{P}_4(\text{g})$ ausgegangen. Die experimentellen Angaben zu den

Gleichgewichtsuntersuchungen sind in Tab. 2.1 zusammengefasst. Die Ergebnisse der Experimente werden in Abschnitt 2.2 diskutiert.

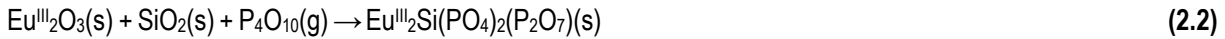


Tabelle 2.1: Zusammenfassung der Gleichgewichtsexperimente im ternären System Eu / P / O. Die Reaktionstemperaturen sind mit einer Genauigkeit von etwa 20 °C gegeben. Die Guinieraufnahmen der Produkte sind in Anh. A zu finden (Abb. A1 bis Abb. A8).

Exp. Nr.	Reaktanden	<i>m</i> /mg	<i>n</i> /mmol	<i>g</i> /°C	<i>t</i> /d	Produkt (nach Guinieraufnahme) ^{a)}
1 b,d,k)	Eu ^{III} P ₅ O ₁₄	183,1	0,34	1000	3	<i>ht</i> -Eu ^{III} (PO ₃) ₃
2 b,d,l)	<i>tt</i> -Eu ^{III} (PO ₃) ₃	175,7	0,45	1000	1	<i>ht</i> -Eu ^{III} (PO ₃) ₃ (77 %) <i>tt</i> -Eu ^{III} (PO ₃) ₃ (23 %)
3 b,d,m)	<i>ht</i> -Eu ^{III} (PO ₃) ₃	212,5	0,55	1020	1	Eu ^{III} ₂ P ₄ O ₁₃ (77 %) <i>ht</i> -Eu ^{III} (PO ₃) ₃ (23 %)
4 b,e,f)	Eu ^{III} ₂ O ₃ Eu ^{III} PO ₄	278,8 68,8	0,79 0,28	1100	3	Eu ^{III} ₂ O ₃ (87 %) Eu ^{III} ₃ O ₃ (PO ₄) (13 %)
5 b,e,f)	Eu ^{III} ₂ O ₃ Eu ^{III} PO ₄	62,9 309,8	0,18 1,25	1100	3	Eu ^{III} PO ₄ (58 %) Eu ^{III} ₃ O ₃ (PO ₄) (42 %)
6 c,e,f)	Eu ^{III} PO ₄ Eu ^{III} ₃ (PO ₄) ₂	114,1 211,2	0,46 0,33	1100	3	Eu ^{II} ₃ Eu ^{III} (PO ₄) ₃ (95 %) Eu ^{III} PO ₄ (5 %)
7 c,e,f)	Eu ^{III} PO ₄ Eu ^{II} ₃ (PO ₄) ₂ Eu ^{III} ₃ O ₃ (PO ₄)	77,0 211,9 64,3	0,31 0,33 0,11	1100	3	Eu ^{II} ₃ Eu ^{III} (PO ₄) ₃ (91 %) Eu ^{III} ₃ O ₃ (PO ₄) (6 %) Eu ^{II} ₃ (PO ₄) ₂ (3 %)
8 c,e,f)	Eu ^{II} ₃ (PO ₄) ₂ Eu ^{III} ₃ O ₃ (PO ₄)	144,2 103,5	0,22 0,17	1100	3	Eu ^{II} ₃ (PO ₄) ₂ (53 %) Eu ^{III} ₃ O ₃ (PO ₄) (47 %)
9- <i>I</i> c,e,f,n)	Eu ^{III} ₂ O ₃ Eu ^{II} ₃ (PO ₄) ₂	149,6 166,4	0,43 0,26	1000	3	Eu ^{II} ₃ (PO ₄) ₂ (35 %) Eu ^{III} ₃ O ₃ (PO ₄) (34 %) Eu ^{III} ₂ O ₃ (31 %)
9- <i>II</i> c,e,f,n)	Produkt aus Experiment Nr. 9- <i>I</i>	-	-	1100	3	Eu ^{III} ₂ O ₃ (48 %) Eu ^{II} ₃ (PO ₄) ₂ (49 %) "Eu ^{II} _{10-x} Eu ^{III} _x (PO ₄) ₆ O _{1+x/2} " (3 %)
10 c,o)	Eu ^{II} ₃ (PO ₄) ₂ KI	500 2000	0,77 12,05	1100	1	Eu ^{II} ₃ (PO ₄) ₂ (60 %) "Eu ^{II} _{10-x} Eu ^{III} _x (PO ₄) ₆ O _{1+x/2} " (22 %) Eu ^{III} ₃ O ₃ (PO ₄) (18 %)
11 c,e,f,g)	Eu ^{III} P ₅ O ₁₄ P _(rot)	53,1 9,9	0,10 0,32	700	1	<i>ht</i> -Eu ^{III} P ₅ O ₁₄ (66 %) <i>tt</i> -Eu ^{III} P ₅ O ₁₄ (34 %) P ₄ (g) ^{p)}

- Fortsetzung von Tabelle 2.1 -

12 c,e,f,g)	$tt\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ $P_{(\text{rot})}$	67,8 12,9	0,17 0,42	1000	1	$tt\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ (94 %) $ht\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ (3 %) $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (3 %) $P_4(\text{g})$ ^{p)}
13 c,e,f,g)	$\text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2$ $P_{(\text{rot})}$	150,2 10,4	0,23 0,34	1000	2	$\text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2$ $P_4(\text{g})$ ^{p)}
14 c,e,f)	$\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ $P_{(\text{rot})}$	406,6 35,8	1,16 1,16	1000	1	$\text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2$ (66 %) $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ (32 %) $\text{Eu}^{\text{III}}\text{P}$ (2 %)
15 c,e,f)	$\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ $P_{(\text{rot})}$	386,9 64,7	1,10 2,09	1000	1	$\text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2$ (91 %) $\alpha\text{-Eu}^{\text{III}}\text{P}_3$ (9 %)
16 c,e,f)	$\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ $P_{(\text{rot})}$	409,3 79,2	1,16 2,56	1000	1	$\text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2$ (84 %) $\alpha\text{-Eu}^{\text{III}}\text{P}_3$ (16 %)
17 c,e,f)	$\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ $P_{(\text{rot})}$	139,9 98,5	0,40 3,18	1000	1	$\text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2$ (57 %) $\text{Eu}^{\text{III}}\text{P}_3$ (α und β) (32 und 11 %) $P_4(\text{g})$ ^{p)}
18 c,e,f,h,i)	$\text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2$ $P_{(\text{rot})}$ Eu	81,7 20,9 76,9	0,13 0,67 0,51	300 750 950	1 3 1	$\text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2$ (77 %) $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{P}_4$ (23 %)
19 c,e,f,h,i,q)	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ $P_{(\text{rot})}$ Eu	17,6 6,6 162,1	0,07 0,21 1,07	300 750 950	1 3 1	$\text{Eu}^{\text{III}}_4\text{P}_{2,7}$ (53 %) $\text{Eu}^{\text{III}}\text{O}$ (47 %) "Eu ^{III} _{4-x} Eu ^{III} _{2x/3} OP ₂ " ($x \approx 1,5$) ^{r)}
20 c,e,f,h,i,q)	$\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ $P_{(\text{rot})}$ Eu	36,4 19,4 156,1	0,10 0,63 1,03	550 750 950	1 2 1	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ "Eu ^{III} _{4-x} Eu ^{III} _{2x/3} OP ₂ " ($x \approx 1,5$) ^{r)}
21 c,e,f,h,i,q)	$\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ $P_{(\text{rot})}$ Eu	42,1 22,2 181,9	0,11 0,72 1,12	1050	3	$\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ (B und C) (52 und 9 %) $\text{Eu}^{\text{III}}\text{P}$ (39 %) "Eu ^{III} _{4-x} Eu ^{III} _{2x/3} OP ₂ " ($x \approx 1,5$) ^{r)}
22 c,e,f,h,i,q)	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ Eu	51,1 100,6	0,21 0,66	1050	3	$\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ (B und C) (71 und 29 %) "Eu ^{III} _{4-x} Eu ^{III} _{2x/3} OP ₂ " ($x \approx 1,5$) ^{r)}
23 c,e,h,j,q)	$\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ $P_{(\text{rot})}$ Eu	182,2 96,9 668,7	0,52 3,13 4,40	1000	3	"Eu ^{III} _{4-x} Eu ^{III} _{2x/3} OP ₂ " ($x \approx 1,5$) ^{r)} $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ (B)

^{a)} Massenanteile in Prozent aus halbquantitativer Analyse mit dem Programm MATCH!.^[517] ^{b)} Glühen an Luft. ^{c)} Tempern in evakuierter Quarzglasampulle. ^{d)} Im Platintiegel. ^{e)} Im Korundtiegel. ^{f)} Pelletiertes Reaktionsgemenge. ^{g)} Roter Phosphor wurde separat vorgelegt. ^{h)} Langsame Erwärmung mit $\Delta\vartheta \approx 50 - 100$ °C/h. ⁱ⁾ Europiumpulver (s. Tab. B38). ^{j)} Europiumfragmente („ingots“). ^{k)} Partielle Zersetzung bereits nach drei Tagen bei $\vartheta = 700$ °C beobachtet. ^{l)} Vollständige Umwandlung in die thermodynamisch stabile Metaphosphatmodifikation üblicherweise nach zwei Tagen. ^{m)} Vollständige Zersetzung zu $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ üblicherweise nach drei bis vier Tagen. ⁿ⁾ Erhöhung der Temperatur ϑ von 1000 °C nach 1100 °C führte zur Bildung von $\text{Eu}^{\text{III}}_{10-x}\text{Eu}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}$ {auf Kosten von $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ } und zur orangefarbenen Tönung des anfänglich farblosen Reaktionsgemenges. ^{o)} Heizrate: $\Delta\vartheta \approx 100$ °C/h; Abkühlrate: $\Delta\vartheta \approx 30$ °C/h. ^{p)} Roter Beschlag an Ampullenenden bei Abkühlung an Luft. ^{q)} Ampullenangriff in Umgebung des Innentiegels. ^{r)} Das Oxidphosphid "Eu^{III}_{4-x}Eu^{III}_{2x/3}OP₂" ($x \approx 1,5$) konnte in der halbquantitativen Analyse nicht berücksichtigt werden, da kein Strukturmodell für diese Verbindung existiert. Nur die Nebenphasen wurden analysiert.

2.2 Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen

Das experimentell bestimmte Phasendiagramm des Systems $\text{Eu} / \text{P} / \text{O}$ weist eine höhere Komplexität auf, als jenes, das mit Hilfe der Anwendung auf der THE MATERIALS PROJECT Internetpräsenz aus *ab initio* Rechnungen [500] erhalten werden konnte (s. Abb. 2.1). Die vorhergesagte Koexistenz der Europium(III)-phosphate mit $\text{P}_4(\text{g})$ konnte experimentell bestätigt werden. Das Gleichgewicht zwischen $\text{Eu}^{\text{II}}\text{O}$ und $\text{P}_4(\text{g})$ wurde jedoch nicht beobachtet. Nachfolgend werden einzelne Bereiche des Dreistoffsystems ausführlich erläutert.

Das quasi-binäre System $\text{EuO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$. Bei $\vartheta \approx 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ traten im betrachteten System die drei Phosphate $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$, [1,38,44] $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ [19,20] und *ht*- $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ [145] als Gleichgewichtsphasen auf (s. Abb. 2.1). Bei Temperaturen bis $\vartheta \approx 800 \text{ }^\circ\text{C}$ war das Ultraphosphat $\text{Eu}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$ [21] ebenfalls unter Gleichgewichtsbedingungen zugänglich. Bei höheren Temperaturen setzte die langsame Zersetzung zu *catena*-Metaphosphat $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{g})$ (s. Tab. 2.1, Exp. Nr. 1) ein. Die thermodynamisch metastabile Modifikation des *catena*-Metaphosphats [137,138] konnte bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ aus $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ synthetisiert werden. Bei einer Temperatur von $\vartheta \approx 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ erfolgte die irreversible Umwandlung in die thermodynamisch stabile Modifikation *ht*- $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ [145,146] (s. Tab. 2.1, Exp. Nr. 2). Die obere Grenze des

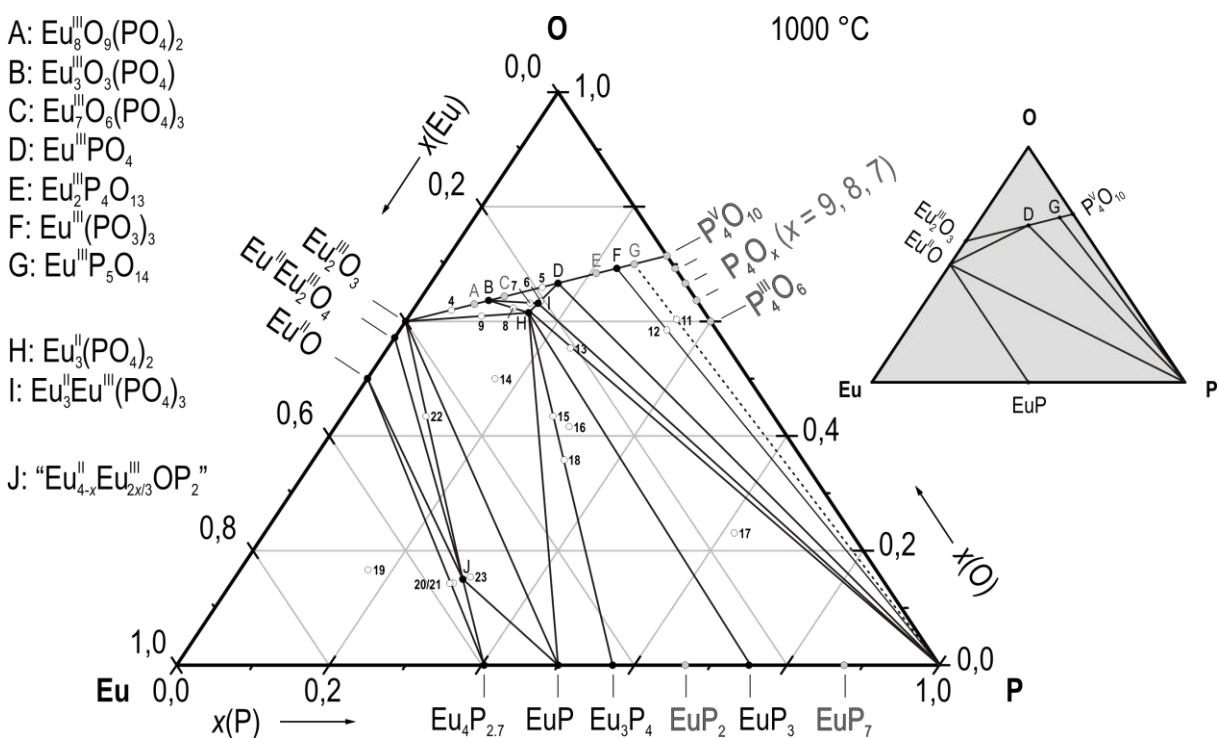
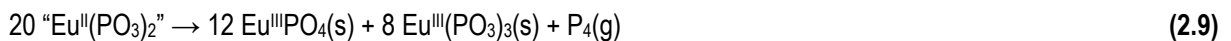
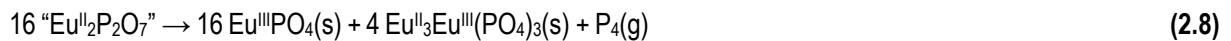


Abbildung 2.1: Gleichgewichtsphasen (●) sowie deren Gleichgewichtsbeziehungen (—) im ternären System $\text{Eu} / \text{P} / \text{O}$ bei $\vartheta \approx 1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Bekannte Phasen, die bei den Bedingungen der Gleichgewichtsexperimente nicht auftraten, sind im Phasendreieck als graue Punkte (●) mit grauer Beschriftung dargestellt. Die Nummerierung neben den Einwaagepunkten (○) bezieht sich auf Tab. 2.1. Phasendiagramm mit grauem Hintergrund: Berechnete Gleichgewichtsbeziehungen im System $\text{Eu} / \text{P} / \text{O}$ bei $T = 0 \text{ K}$ (Quelle: THE MATERIALS PROJECT Internetpräsenz). [500]

thermischen Existenzbereichs von ht -Eu^{III}(PO₃)₃ liegt bei $\vartheta \approx 1020$ °C. Bei dieser Temperatur beginnt die langsame Zersetzung in das thermodynamisch metastabile Tetraphosphat Eu^{III}₂P₄O₁₃ [167] (s. Exp. Nr. 3 in Tab. 2.1 und s. Gl. 2.5). Bereits ab $\vartheta \approx 1050$ °C zersetzt sich ht -Eu^{III}(PO₃)₃ direkt zu Eu^{III}PO₄ [19,20,48] (s. Gl. 2.6). Oberhalb von $\vartheta \approx 1300$ °C existieren zwischen Eu^{III}₂O₃ und Eu^{III}PO₄ die Europium(III)-oxidphosphate Eu^{III}₈O₉(PO₄)₂ und Eu^{III}₇O₆(PO₄)₃ [1,38] als Gleichgewichtsphasen. Bei $\vartheta \approx 1100$ °C koexistiert Eu^{III}₃O₃(PO₄), das hinsichtlich der Zusammensetzung zwischen Eu^{III}₈O₉(PO₄)₂ und Eu^{III}₇O₆(PO₄)₃ liegt, mit Eu^{III}₂O₃ [227,230,232–239] und Eu^{III}PO₄ (s. Exp. Nr. 4 und 5 in Tab. 2.1). Die Untersuchungen zur Stabilität der Phosphate dieses Systems gegenüber P₄(g) belegten den Einfluss des darin enthaltenen Anteils an P₄O₁₀ [253–256]. Während die Umsetzung von Eu^{III}₂O₃ mit P₄(g) zur Bildung reduzierter Gleichgewichtsphasen führte (s. Exp. Nr. 14–17 in Tab. 2.1 und Gl. 2.7), koexistierten Eu^{III}PO₄, ht -Eu^{III}(PO₃)₃ und Eu^{III}P₅O₁₄ (Eu³⁺/P⁵⁺ ≤ 1) mit Phosphordampf (s. Exp. Nr. 11 und 12 in Tab. 2.1).



Das quasi-binäre System EuO / PO_{2,5}. Bei $\vartheta \approx 1000$ °C existiert im betrachteten System mit Eu^{III}₃(PO₄)₂ [11,12,13] lediglich eine ternäre Verbindung. Dieses Phosphat steht im thermodynamischen Gleichgewicht mit P₄(g), Eu^{III}₂O₃, Eu^{III}₃O₃(PO₄), Eu^{III}₃Eu^{III}(PO₄)₃, EuP, Eu₃P₄ und EuP₃ (s. Exp. Nr. 7 – 10 und Nr. 13 – 18 in Tab. 2.1, vgl. Abb. 2.1). Die Phosphide EuP₂ und EuP₇ [243] wurden bei den Bedingungen nicht beobachtet. Das in der Literatur erwähnte Europium(II)-pyrophosphat “Eu^{II}₂P₂O₇” [160] steht im Widerspruch zum gefundenen Gleichgewicht zwischen Eu^{III}PO₄, Eu^{III}₃Eu^{III}(PO₄)₃ und P₄(g) (s. Gl. 2.8 und Exp. Nr. 6 in Tab. 2.1). Die beobachtete Koexistenz der Europium(III)-phosphate Eu^{III}PO₄ und Eu^{III}(PO₃)₃ mit Phosphordampf (s. Gl. 2.9 und Exp. Nr. 12 in Tab. 2.1) widerspricht der Existenz von “Eu^{II}(PO₃)₂” (EZHOVA *et al.*) [154] unter Gleichgewichtsbedingungen.



Der Bereich EuO_{1,5} / Eu^{III}PO₄ / Eu^{III}₃(PO₄)₂. Innerhalb dieses Zusammensetzungsbereichs wurde neben dem erwarteten Phosphat Eu^{III}₃Eu^{III}(PO₄)₃ [87] ein zweites gemischtvalentes Phosphat (*Apatit*-Strukturfamilie) identifiziert (s. Abb. 2.2). Der Wert für die Variable x aus der abgeleiteten Summenformel der Verbindung {Eu^{II}_{10-x}Eu^{III}_x(PO₄)₆O_{1+x/2}} ist nicht genau bekannt, ließ sich aufgrund der beobachteten Koexistenz mit Eu^{III}₃O₃(PO₄) und Eu^{III}₃(PO₄)₂ jedoch auf den Bereich $1 < x < 2$ eingrenzen (s. Gl. 2.10 u. 2.11). Kleinere

Werte für x würden der festgestellten Koexistenz von $\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ und EuP widersprechen (s. Gl. 2.12).

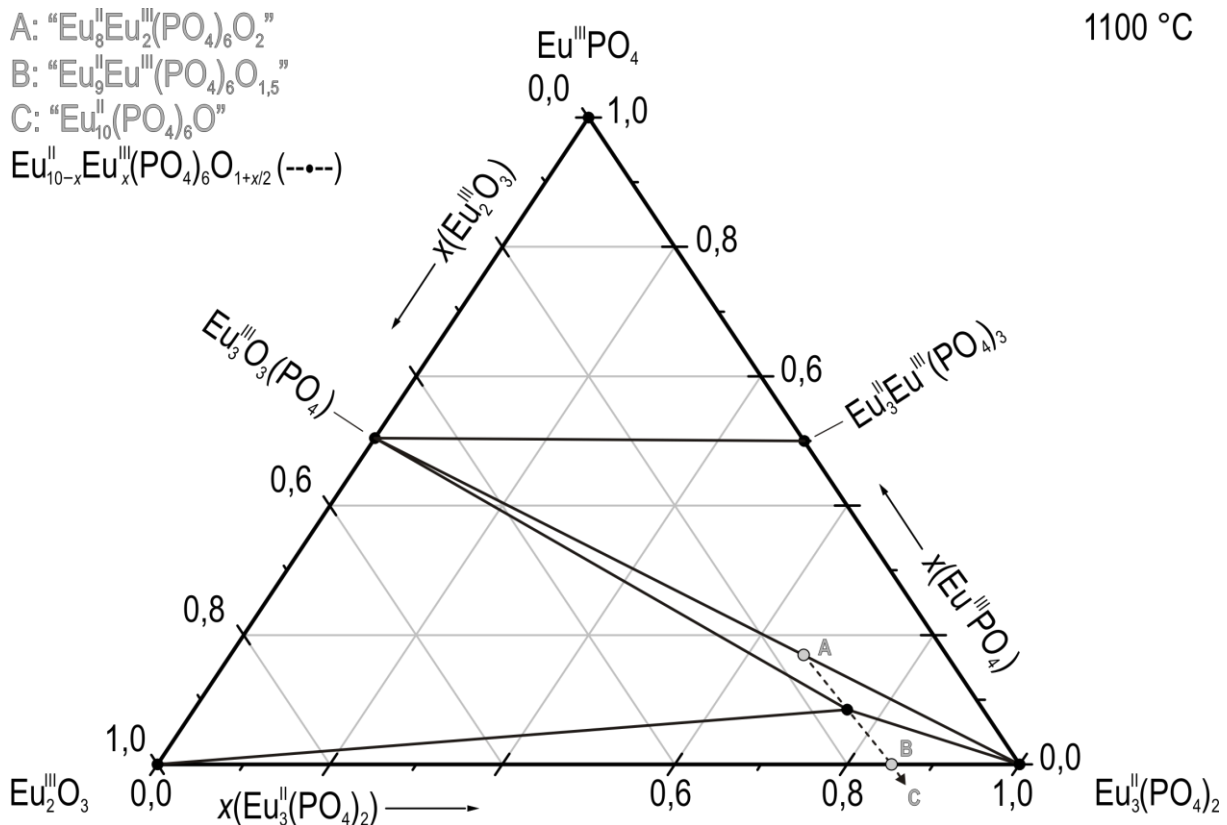
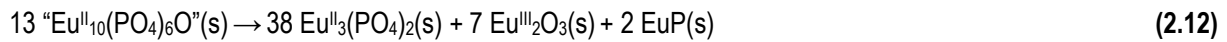
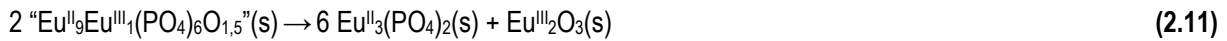
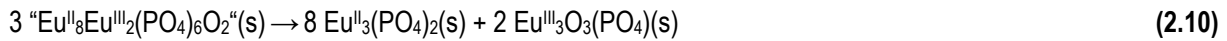


Abbildung 2.2: Beobachtete Gleichgewichtsbeziehungen (—) von $\text{Eu}^{\text{II}}_{10-x}\text{Eu}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}$ (---•---, $0 < x < 2$) zu benachbarten Phasen im ternären System Eu / P / O bei $T \approx 1100$ °C. Graue Punkte (•, „A,B,C“) symbolisieren hypothetische Zusammensetzungen.

Der Zusammensetzungsbereich Eu / EuO_{1,5} / EuP. Innerhalb dieses Bereichs des Dreistoffsystems Eu / P / O konnte im Rahmen der Gleichgewichtsuntersuchungen lediglich das von HADENFELDT *et al.* [276] erwähnte Oxidphosphid "Eu^{II}₄OP₂" nachgewiesen werden (s. Abb. 2.3). Die Ergebnisse aus den Gleichgewichtsuntersuchungen lassen jedoch vermuten, dass in diesem Oxidphosphid ein Europium-Defizit gemäß "Eu^{II}_{4-x}Eu^{III}_{2x/3}OP₂" ($0 < x < 4$) vorliegt. Die Vermutung beruht auf der beobachteten Koexistenz von $\text{Eu}^{\text{II}}_4\text{P}_{2,667}$ und $\text{Eu}^{\text{II}}\text{O}$ (s. Exp. Nr. 19 in Tab. 2.1). Das vollständig reduzierte Oxidphosphid ($x = 0$) liegt auf der Gleichgewichtslinie zwischen $\text{Eu}^{\text{II}}_4\text{P}_{2,667}$ und $\text{Eu}^{\text{II}}\text{O}$ (s. Gl. 2.13). Durch die beobachtete Koexistenz von $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ und EuP kann die Existenz des volloxidierten Oxidphosphids ($x = 4$) ebenfalls ausgeschlossen werden (s. Gl. 2.14). Um den Wert für x einzugrenzen, wurden einige Experimente mit Einwaagepunkten durchgeführt, die nahe bei "Eu^{II}₄OP₂" lagen (s. Exp. Nr. 20 – 23 in Tab. 2.1). Bei Exp. Nr. 23 mit

der Einwaage "Eu^{II}_{2,5}Eu^{III}₁OP₂" ($x = 1,5$) wurde ein schwarzes Produkt erhalten, dessen Pulverdiffraktogramm die intensivsten Reflexe des Oxidphosphids deutlich zeigte (s. Tab. 2.1 und Abb. 7.1). Daneben trat Eu₂O₃ (B-Typ) als Gleichgewichtsphase auf.

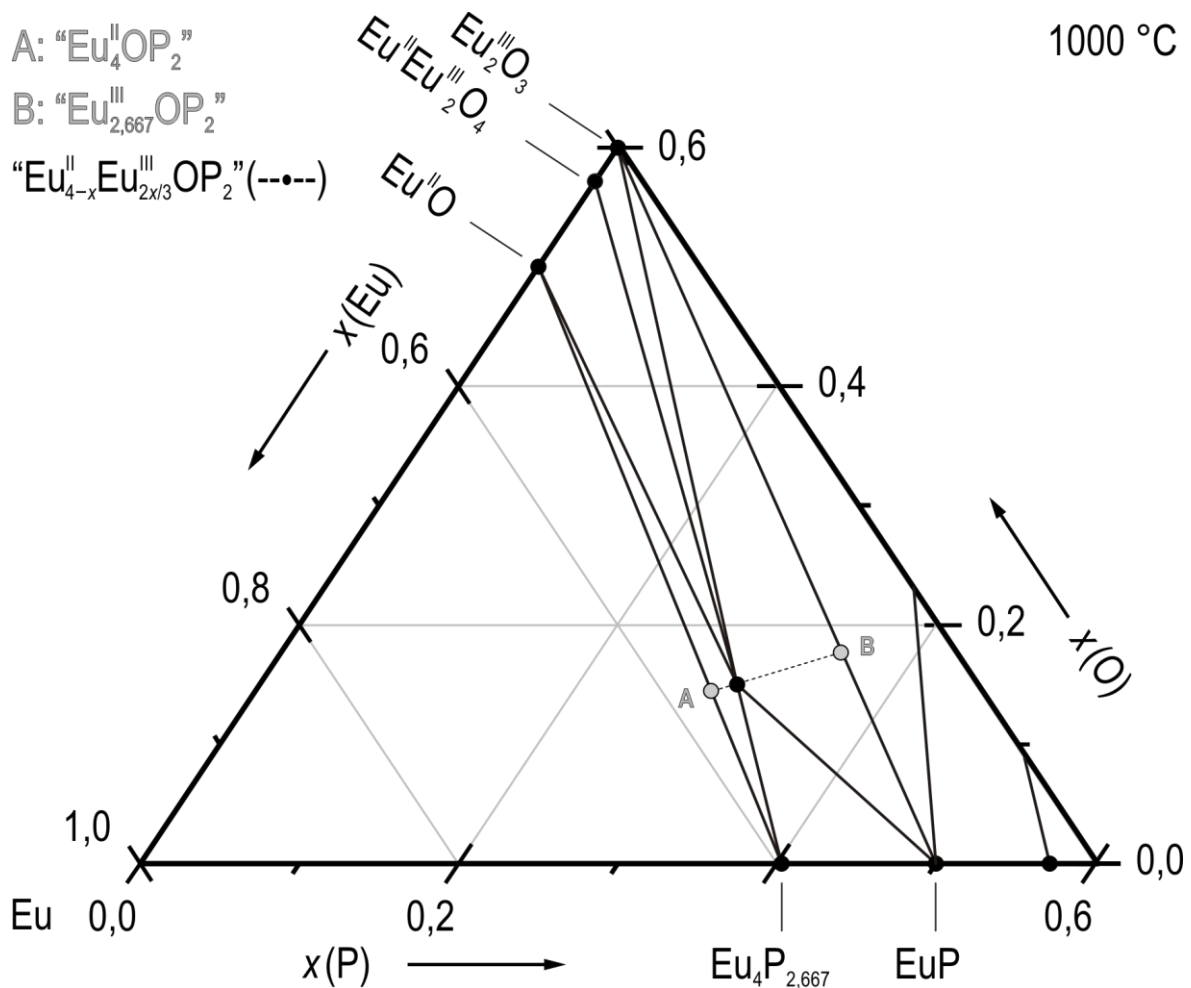


Abbildung 2.3: Beobachtete Gleichgewichtsbeziehungen (—) von "Eu^{II}_{4-x}Eu^{III}_{2x/3}OP₂" (---) zu benachbarten Phasen im ternären System Eu / P / O bei $T \approx 1000 \text{ °C}$. Graue Punkte (•) symbolisieren hypothetische Zusammensetzungen.

3 Synthese der Europiumphosphate

Im Dreistoffsystem Eu / P / O konnten unter Berücksichtigung der Polymorphie einiger Vertreter insgesamt zwölf Europiumphosphate nachgewiesen werden. Diese ließen sich in den meisten Fällen guinierrein synthetisieren. Die zahlenmäßig größte Gruppe stellen dabei die Europium(III)-phosphate dar (breiter Zusammensetzungsbereich). Die zugänglichen Europium(III)-phosphate sind in Tab. 4.14 zusammengefasst. Eine entsprechende Zusammenfassung über die reduzierten Europiumphosphate gibt Tab. 5.7.

3.1 Europium(III)-phosphate

Mikrokristalline Pulver der Phosphate $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (s. Abb. 3.2) und $tt\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ (s. Abb. 3.3, thermodynamisch metastabiles Polymorph) konnten ausgehend von gründlich verriebenen Gemengen aus $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ und $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ durch langsames Erwärmen auf $\vartheta = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ (mit $\Delta\vartheta/h = 40\text{ }^\circ\text{C}$) an Luft synthetisiert werden (s. Gl. 3.1 u. 3.2). Als Reaktionsbehälter wurden Pt- oder Au-Tiegel eingesetzt. Im Falle des Metaphosphats führte eintägiges Tempern bei $\vartheta = 1020\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Umwandlung in die thermodynamisch stabile Hochtemperaturmodifikation $ht\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$. Die so synthetisierten (guinierreinen) Pulver enthielten meist geringe Mengen kleiner Kristallite des Phosphats, welche jedoch lediglich unter dem Lichtmikroskop bei maximaler Vergrößerung (40x) zu erkennen waren.

Das thermodynamisch metastabile Tetraphosphat $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ konnte durch langsame Zersetzung von $ht\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ bei $\vartheta = 1020\text{ }^\circ\text{C}$ an Luft erhalten werden (s. Gl. 2.5). Zur vollständigen Zersetzung waren in der Regel drei bis vier Tage Glühen notwendig (s. Abb. 3.2). Der Bodenkörper wurde währenddessen wiederholt aus dem Ofen genommen und verrieben. Einkristalle des Tetraphosphats waren auf diese Weise nicht zugänglich. Bereits bei einer um $20\text{ }^\circ\text{C}$ höheren Temperatur erfolgte der direkte Zerfall von $ht\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ zu $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und P_4O_{10} (s. Gl. 2.6).

Phasenreine Pulver des Oxidphosphats $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ wurden aus $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ und $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ nach Gl. 3.3 hergestellt (s. Abb. 3.2). Dafür wurde das sorgfältig verriebene und pelletierte Ausgangsgemenge für einen Tag bei $\vartheta = 1100\text{ }^\circ\text{C}$ an Luft gegläht. Als Reaktionsbehälter dienten Pt-Tiegel. Plättchenförmige Einkristalle des Phosphats mit ausreichender Qualität für eine Einkristallstrukturanalyse wurden bei einem Kristallisationsexperiment in einer Kaliumiodid-Hilfsschmelze bei $\vartheta = 1100\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Hierfür wurde ein verriebenes Gemenge aus $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ und KI ($\Sigma m \approx 2500\text{ mg}$, $m(\text{KI})/m(\text{Phosphat}) = 4/1$) in einer evakuierten Ampulle aufgeschmolzen (Heizrate: $\Delta\vartheta = 100\text{ }^\circ\text{C}/h$) und nach einem Tag mit $\Delta\vartheta = 30\text{ }^\circ\text{C}/h$ wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erstarrte Schmelze wurde in demineralisiertem Wasser aufgelöst und der unlösliche Bestandteil im Lichtmikroskop inspiziert. Die Synthese von $\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ erfolgte analog zu $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$, jedoch bei $\vartheta = 1350\text{ }^\circ\text{C}$ (s. Gl. 3.4 und Abb. 3.1). Die höhere Temperatur führte zur Abscheidung kleiner Platinkristalle auf der Oberfläche des Presslings. Diese ließen sich unter dem Mikroskop mit einer Pinzette entfernen. Zum Erhalt von $\text{Eu}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$ wurde lediglich der für $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ beschriebene Syntheseweg mit $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ und $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ als Edukte ausprobiert (s. Gl. 3.5, $\vartheta_{\text{Reaktion}} = 1300\text{ }^\circ\text{C}$). Auf diesem Wege konnte das Oxidphosphat jedoch nicht phasenrein synthetisiert werden. Im Pulverdiffraktogramm waren Reflexe des Nebenprodukts $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ zu sehen (s. Abb. 3.1).

Die Synthese von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$ (s. Gl. 3.6) erfolgte ausgehend von $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ und einem Überschuss an konzentrierter Orthophosphorsäure (H_3PO_4 , 85 %) in einem Goldtiegel. Die Suspension wurde innerhalb von zwei Tagen von Raumtemperatur auf $\vartheta = 600\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Die mit der Zeit entstandene, klare Phos-

phatschmelze wurde so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis das Entweichen von P_4O_{10} -Dämpfen aus dem Tiegel deutlich nachließ (üblicherweise nach etwa drei Tagen). Das Rohprodukt wurde an Luft abgeschreckt und anschließend für einige Stunden mit siedendem Wasser gewaschen. Der unlösliche Rückstand bestand hauptsächlich aus länglichen Plättchen (s. Abb. 3.3).

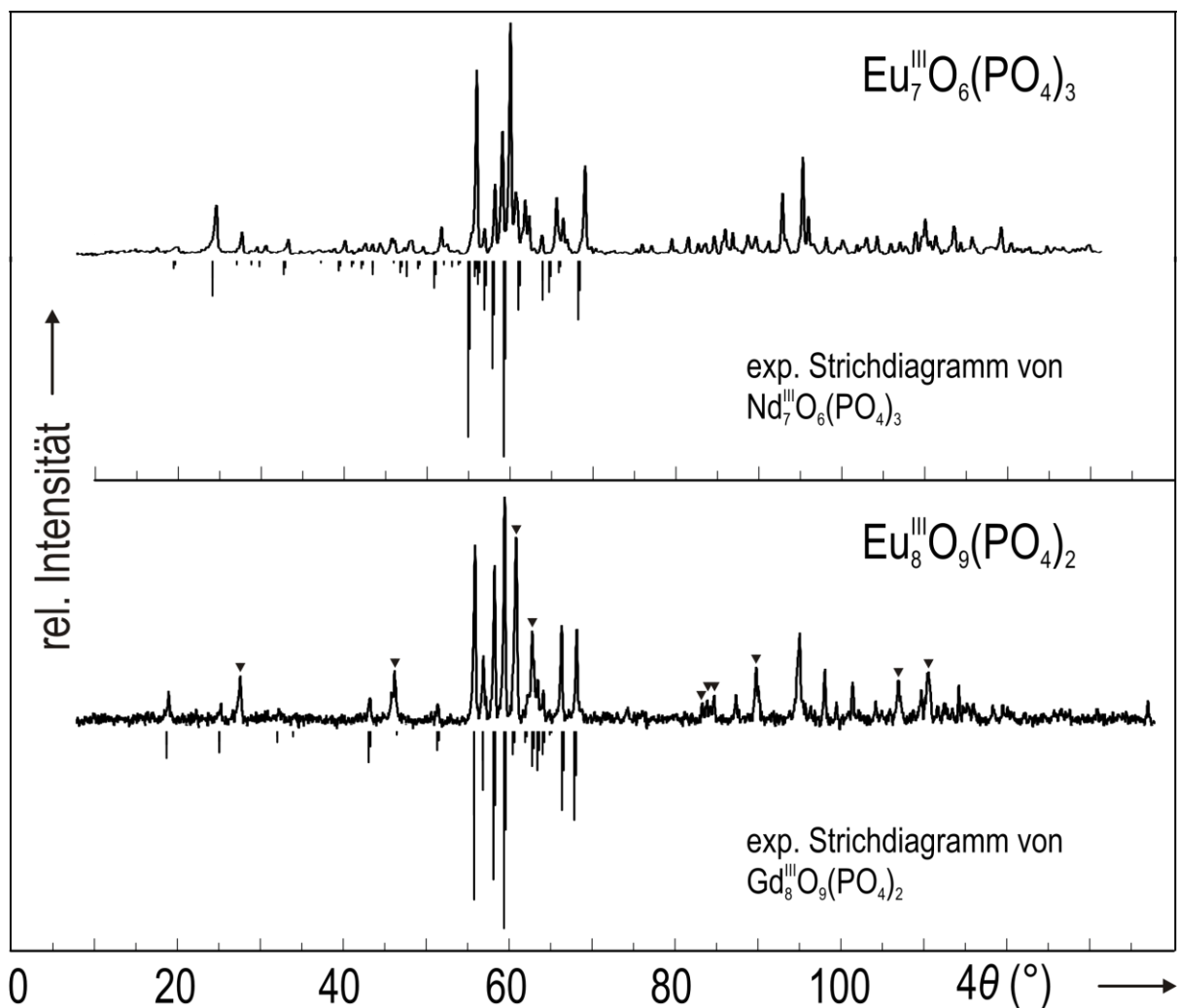
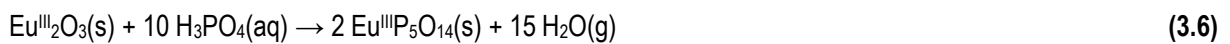
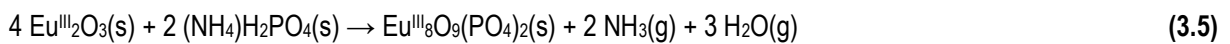
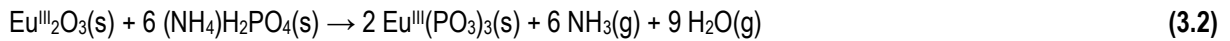
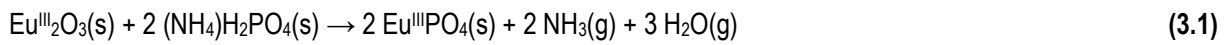


Abbildung 3.1: *IP*-Guinieraufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha_1$) der Europium(III)-oxidphosphate $\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Eu}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$. Die Aufnahme von $\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ ist dem experimentellen Stichdiagramm von $\text{Nd}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ ($10^\circ \leq 4\theta \leq 70^\circ$) [34,38] gegenübergestellt. Die intensivsten Reflexe beider Phasen weisen eine Winkeldifferenz von $4\theta \approx 0,8^\circ$ auf. Die Aufnahme $\text{Eu}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$ ist dem experimentellen Stichdiagramm von $\text{Gd}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$ ($10^\circ \leq 4\theta \leq 70^\circ$) [34,38] gegenübergestellt. Die intensivsten Reflexe beider Phasen weisen eine Winkeldifferenz von $4\theta \approx 0,1^\circ$ auf. In der Guinieraufnahme von $\text{Eu}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$ sind Reflexe von $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ (▼) zu sehen.

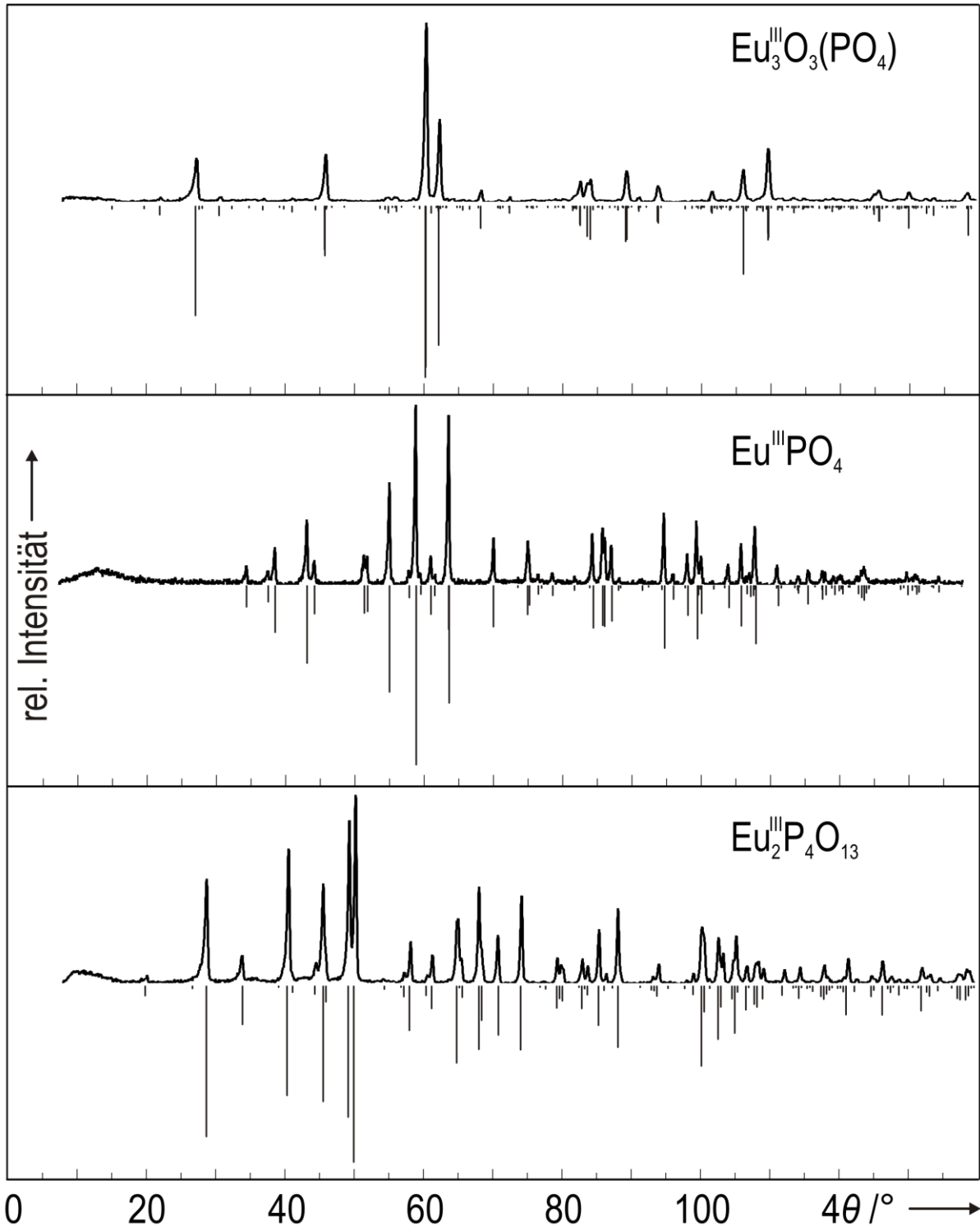


Abbildung 3.2: *IP*-Guinieraufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha_1$) der Europium(III)-phosphate $\text{Eu}^{\text{III}}\text{O}_3(\text{PO}_4)$, $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$. Die Strichdiagramme von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{O}_3(\text{PO}_4)$ (Einkristallstrukturanalyse) und $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ (RIETVELD-Verfeinerung) wurden auf Grundlage der Kristallstrukturverfeinerungen in dieser Arbeit simuliert. Das Strichdiagramm von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ wurde nach MULLICA *et al.* [20] simuliert.

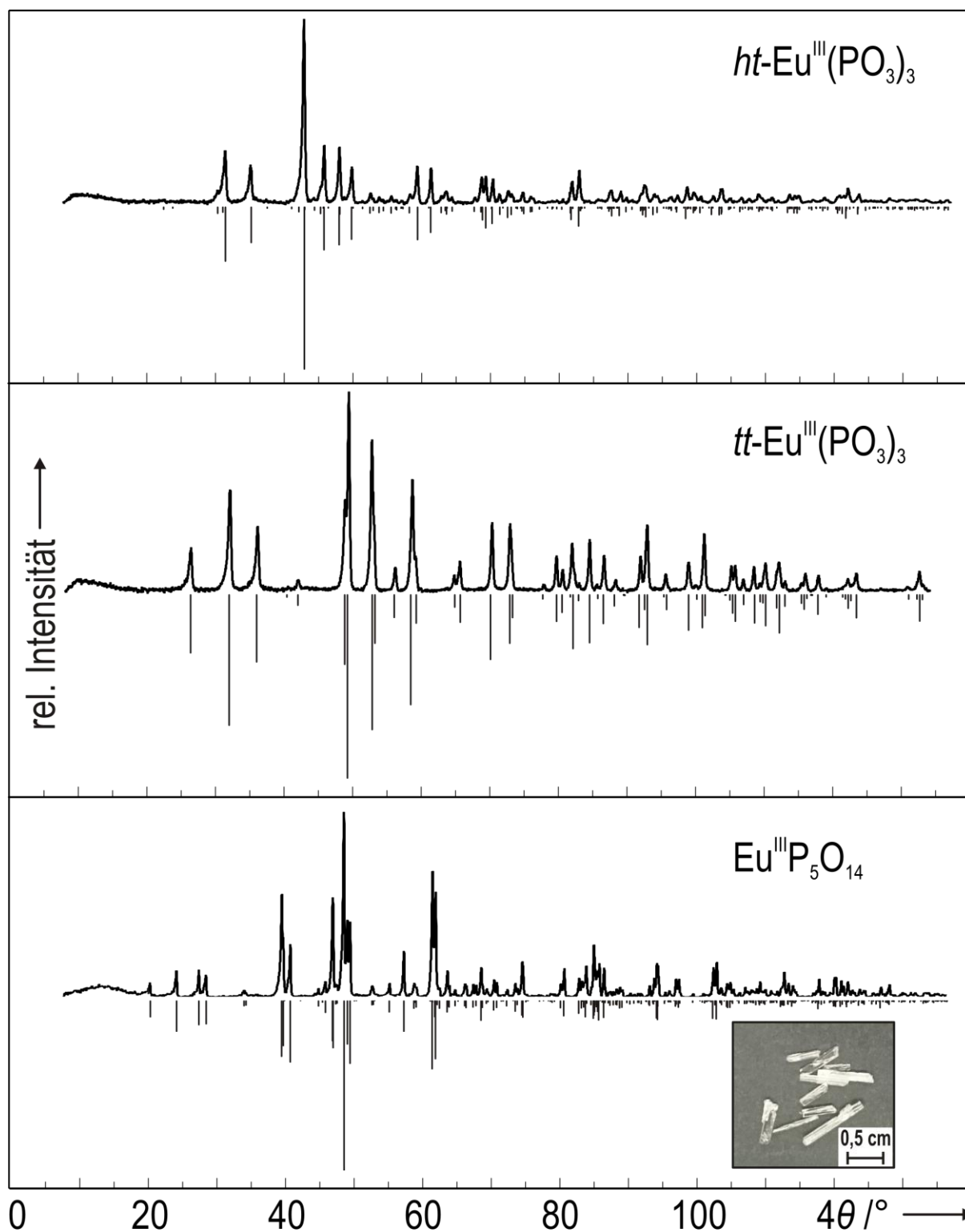


Abbildung 3.3: *IP*-Guinieraufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha_1$) der Europium(III)-phosphate (tt , ht)- $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{Eu}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$ (verriebene Kristalle). Die Strichdiagramme von tt - (RIETVELD) und ht - $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ (Einkristallstrukturanalyse) wurden auf Grundlage der Kristallstrukturverfeinerungen in dieser Arbeit simuliert. Das Strichdiagramm von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$ wurde nach COLE *et al.* [21] mit angepassten Gitterparametern (s. Tab. 4.14) simuliert.

3.2 Europium(II)- und Europium(II,III)-phosphate

Guinierreine Pulver von $\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ (s. Abb. 3.4) wurden ausgehend von gründlich verriebenen Gemengen aus $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ und $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (s. Gl. 3.7) in feuchter Wasserstoffatmosphäre synthetisiert ($p = 950$ °C, $t = 1$ d). Der Abkühlvorgang erfolgte ebenfalls im Wasserstoffstrom. Als Reaktionsbehälter dienten

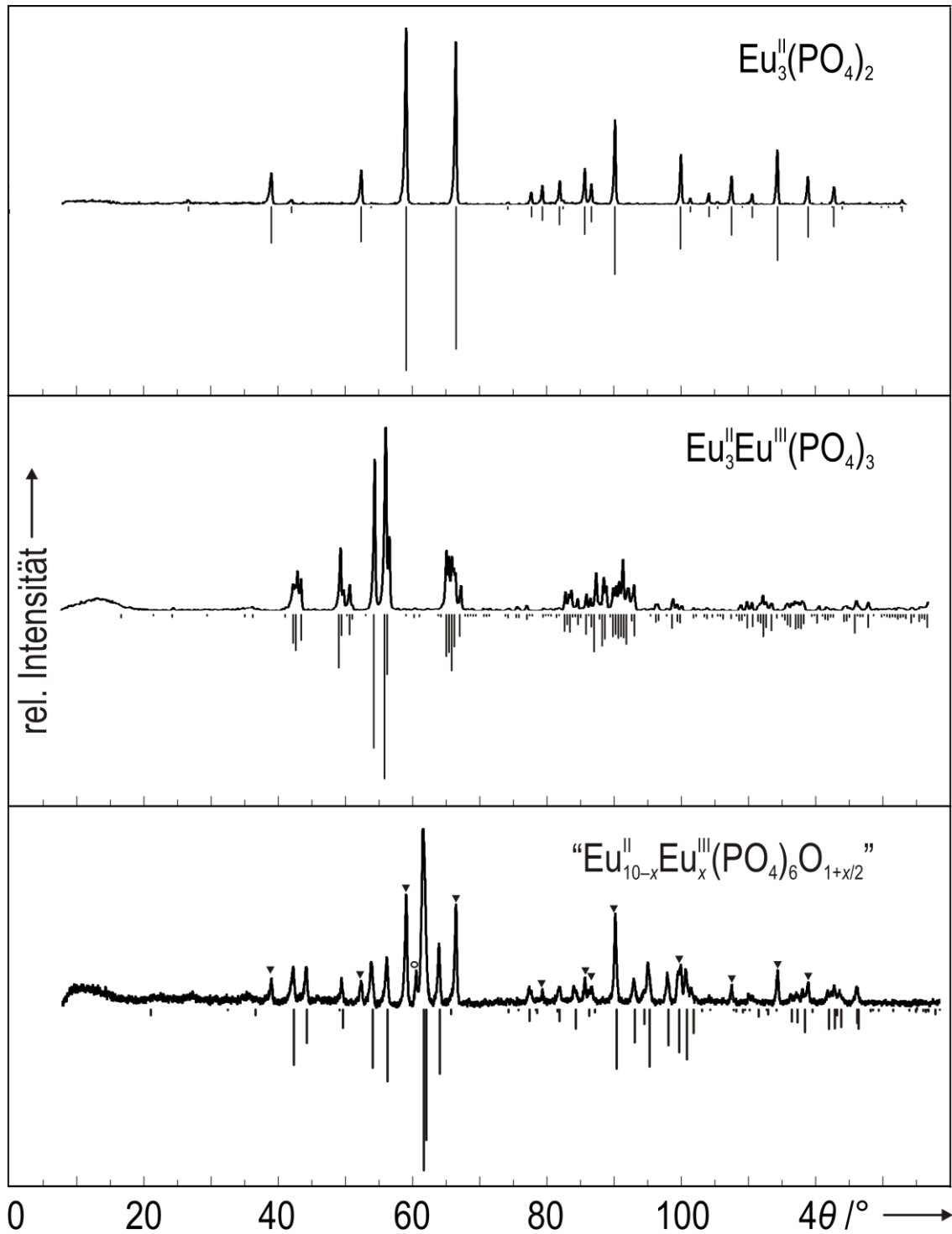
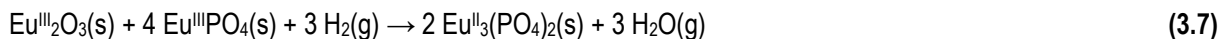


Abbildung 3.4: IP -Guinieraufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha_1$) der Europium(II)- und Europium(II,III)-phosphate $\text{Eu}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Eu}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_3$ und $“\text{Eu}_{10-x}\text{Eu}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}”$. Die Strichdiagramme von $\text{Eu}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_3$ und $“\text{Eu}_{10-x}\text{Eu}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}”$ wurden auf Grundlage der Kristallstrukturverfeinerungen in dieser Arbeit simuliert. Das Strichdiagramm von $\text{Eu}_3(\text{PO}_4)_2$ wurde nach $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (HENNING *et al.*)^[85] mit angepassten Gitterparametern (s. Tab. 5.7) simuliert. Die Guinieraufnahme von $“\text{Eu}_{10-x}\text{Eu}(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}”$ zeigt ebenfalls Reflexe von $\text{Eu}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ (\circ) und $\text{Eu}_3(\text{PO}_4)_2$ (\blacktriangledown).

Quarzglasschiffchen. Das Phosphat weist einen leicht grülichen Farbton auf und ist bei Umgebungsbedingungen beständig.

Ausgehend von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und $\text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2$ konnte mikrokristallines $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ bei $\vartheta = 1100\text{ }^\circ\text{C}$ ($t = 1\text{ d}$) synthetisiert werden (s. Gl. 3.8 und Abb. 3.4). Das Phosphat kristallisierte besonders gut aus, wenn es zusammen mit Phosphor und Iod als Mineralisatoren ^[509] geglüht wurde. Bei Verwendung von Quarzglasampullen (Länge: 10 – 12 cm, Durchmesser: 1 cm) wurden üblicherweise 100 – 150 mg des Mineralisators $\{m(\text{Phosphor})/m(\text{Iod}) > 5\}$ eingesetzt. Kristalle von $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ sind transparent und weisen eine dunkelorange Farbe auf (s. Abb. 5.1).

Das ebenfalls gemischtvalente Phosphat $\text{Eu}^{\text{II}}_{10-x}\text{Eu}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}$ ($1 < x < 2$) wurde unbeabsichtigt bei einem Kristallisationsexperiment für $\text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2$ in einer Kaliumiodid-Hilfsschmelze erhalten (evakuierte Kieselglasampulle, $\Sigma m \approx 2500\text{ mg}$, $m(\text{KI})/m(\text{Phosphat}) \approx 4/1$, $\vartheta = 1100\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{Reaktion}} = 1\text{ d}$, Heizrate: $\Delta\vartheta/h = 100\text{ }^\circ\text{C}$, Abkühlrate: $\Delta\vartheta/h = 30\text{ }^\circ\text{C}$). Die erstarrte Schmelze wurde mit warmen Wasser gewaschen. Der unlösliche Bestandteil enthielt unregelmäßig geformte Einkristalle von $\text{Eu}^{\text{II}}_{10-x}\text{Eu}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}$ {neben $\text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2$ (mikrokristallin) und $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ (farblose Plättchen)}. Die Kristalle sind transparent und farblich vergleichbar mit denen von $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (s. Abb. 5.1). Die Synthese eines phasenreinen Pulvers ist im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen (s. Exp. Nr. 9 in Tab. 2.1).



4 Kristallographische Charakterisierung der Europium(III)-phosphate

4.1 Kristallstrukturanalyse von Europium(III)-oxidphosphat $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$

Vorbereitung und Messung. Ein geeigneter Kristall (Plättchen) wurde unter dem Lichtmikroskop ausgewählt und auf einen Glasfaden geklebt. Die Einkristallmessung wurde bei Umgebungsbedingungen an einem κ -CCD Diffraktometer der Firma BRUKER (Modell: *Apex-II*) mit monochromatischer Röntgenstrahlung (Mo- K_α) durchgeführt. Dabei wurde der Winkelbereich $2,3^\circ \leq \theta \leq 36,4^\circ$ erfasst. Die Absorptionseffekte wurden während der Datenreduktion empirisch korrigiert.^[503] Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturverfeinerung sind in Tab. 4.1 zu finden.

Strukturverfeinerung. Das Startmodell für die Strukturlösung wurde mit Hilfe von SUPERFLIP ^[504] (Programm im WINGX-Softwarepaket) ^[502] in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12) erhalten. Ausgehend vom erhaltenen Startmodell erfolgte die Verfeinerung der Kristallstruktur über sukzessive Δ -Fouriersynthesen mit dem Programm SHELX-97 ^[501] (WINGX-Softwarepaket, Ergebnis: $R_1 = 0,069$ und $wR_2 = 0,089$). Das verfeinerte Strukturmodell für $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ enthält fünf Europium-, drei Phosphor- und 14

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der Angaben zur Kristallstrukturverfeinerung von $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$.

I. Kristallographische Daten	
Summenformel	$\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$
Molare Masse M_r / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	598,86
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$C2/m$ (12)
a / Å	12,814(1)
b / Å	12,927(1)
c / Å	12,141(1)
β / $^\circ$	108,424(2)
Zellvolumen V / Å^3	1908,1(1)
Z	12
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	29,455
Dichte D_{calc} / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	6,254
Farbe	farblos
Kristallmorphologie	Plättchen
Kristallabmessungen / mm^3	$0,024 \times 0,019 \times 0,015$
$F(000)$	3120
II. Datensammlung	
Diffraktometer	κ -CCD (BRUKER Apex-II)
Monochromator	Graphit
Wellenlänge λ / Å	0,71073 (Mo- K_α)
Temperatur T / K	298(2)
Winkelbereich θ / $^\circ$	$2,300 \leq \theta \leq 36,415$
Messbereich	$-18 \leq h \leq 21$ $-21 \leq k \leq 21$ $-20 \leq l \leq 20$
Gemessene Reflexe	54322
Unabhängige Reflexe	4805, 2846 [$ F_o > 4\sigma(F_o)$]
Absorptionskorrektur	empirisch ^[503]
III. Strukturverfeinerung	
Software	SHELX-97 ^[501] , WINGX ^[502]
Parameter	143
R_{int}	0,250
R -Werte [$ F_o > 4\sigma(F_o)$] ^{a,b)}	$R_1 = 0,069$ $wR_2 = 0,089$
R -Werte (alle Daten) ^{a,b)}	$R_1 = 0,159$ $wR_2 = 0,108$
Goodness-of-fit ^{c)}	1,019
Wichtungsschema ^{d)}	$A = 0,0253$; $B = 111,6201$
$\Delta\rho_{\text{max}}$ / Å^{-3}	1,12 (bei O12)
$\Delta\rho_{\text{min}}$ / Å^{-3}	-1,08 (bei Eu4)

^{a)} $R_1 = (\sum(|F_o| - |F_c|)) / (\sum|F_o|)$. ^{b)} $wR_2 = [(\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (\sum w(F_o^2)^2)]^{1/2}$. ^{c)} $Goof = [(\sum_{hkl}(w(F_o^2 - F_c^2)^2)) / (m-n)]^{1/2}$. ^{d)} $w = [\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P]^{-1}$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$.

Sauerstofflagen (s. Tab. 4.2). Trotz recht kleiner R -Werte wurden bei der anisotropen Verfeinerung der Sauerstofflagen O2, O5, O11, O12 und O13 negative Auslenkungsparameter erhalten. Diese Atome wurden deshalb lediglich isotrop verfeinert (s. Tab. B1 in Anh. B). Das auf Grundlage dieses Strukturmodells simulierte Strichdiagramm beschreibt die Guinieraufnahme von $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ sehr gut (s. Abb. 3.2). Die Gitterkonstanten wurden zusätzlich mit Hilfe einer indizierten Pulveraufnahme verfeinert (α -Quarz als interner Standard, 22 indizierte Reflexe ($6,8^\circ \leq \theta \leq 27,5^\circ$), $a = 12,799(2)$ Å , $b = 12,935(1)$ Å , $c =$

12,129(1) Å, $\beta = 108,43(1)^\circ$ (s. Tab. B9 in Anh. B)}. Es zeigte sich eine gute Übereinstimmung mit den Werten aus der Einkristallmessung $\{a = 12,814(1) \text{ Å}, b = 12,927(1) \text{ Å}, c = 12,141(1) \text{ Å}, \beta = 108,424(2)^\circ\}$. Ähnliche Gitterkonstanten für $\text{Eu}^{\text{III}}\text{O}_3(\text{PO}_4)$ wurden bereits 1997 von TSELEBROVSKAYA *et al.* publiziert $\{15$ indizierte Reflexe ($6,9^\circ \leq \theta \leq 27,5^\circ$), $a = 12,86 \text{ Å}, b = 12,90 \text{ Å}, c = 12,12 \text{ Å}, \beta = 108,70^\circ\}$.^[44]

Tabelle 4.2: Atomkoordinaten (mit Standardabweichung), isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren (s.o.f.: site occupation factor) von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{O}_3(\text{PO}_4)$.

Atom	Punktlage	x	y	z	s.o.f.	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$ a)
Eu1	4g	0,5	0,80555(6)	0	1	0,0032(2)
Eu2	8j	0,50639(4)	0,82570(4)	0,31185(5)	1	0,0036(1)
Eu3	8j	0,67877(4)	0,65468(4)	0,22813(5)	1	0,0030(1)
Eu4	8j	0,81853(5)	0,84270(4)	0,11266(5)	1	0,0032(1)
Eu5	8j	0,65068(4)	0,67480(5)	0,55348(5)	1	0,0030(1)
P1	4i	0,5037(4)	0,5	0,3200(4)	1	0,006(1)
P2	4i	0,6688(3)	0	0,2690(4)	1	0,006(1)
P3	4i	0,8396(3)	0,5	0,1111(4)	1	0,0036(8)
O1	8j	0,5035(6)	0,5972(7)	0,3900(7)	1	0,008(2)
O2	4i	0,4052(8)	0,5	0,209(1)	1	0,003(2)
O3	4i	0,6122(9)	0,5	0,289(1)	1	0,007(2)
O4	8j	0,6623(7)	0,9018(7)	0,197(1)	1	0,010(2)
O5	4i	0,5736(9)	0	0,321(1)	1	0,005(2)
O6	4i	0,7771(9)	0	0,375(1)	1	0,008(2)
O7	8j	0,5928(6)	0,9030(6)	-0,1125(8)	1	0,008(2)
O8	4i	0,799(1)	0,5	0,218(1)	1	0,008(2)
O9	4i	0,762(1)	0	-0,001(1)	1	0,011(3)
O10	8j	0,6694(6)	0,7246(6)	0,0552(7)	1	0,0060(2)
O11	8j	0,5034(6)	0,7113(6)	0,1642(7)	1	0,004(1)
O12	8j	0,8376(6)	0,7431(6)	0,2784(7)	1	0,005(1)
O13	8j	0,6749(6)	0,7474(6)	0,3895(7)	1	0,004(1)
O14	4h	0,5	0,7900(9)	0,5	1	0,009(2)

a) $U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j$.

Kristallstruktur. Die Kristallstruktur von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{O}_3(\text{PO}_4)$ (s. Abb. 4.1) weist eine große Ähnlichkeit zur Struktur von $\text{Nd}^{\text{III}}\text{O}_3(\text{PO}_4)$ auf {RG: *Cm* (Nr. 8), $Z = 12$, $a = 12,966(3) \text{ Å}, b = 13,233(5) \text{ Å}, c = 12,266(3) \text{ Å}, \beta = 108,66(2)^\circ$ }.^[39] Die Kristallstruktur von Neodym(III)-oxidphosphat wurde bereits in der Einleitung vorgestellt (s. Abb. 1.3). In beiden Fällen sind die Strukturen aus parallel zueinander liegenden Metalloxidschichten gemäß $\infty[\text{OLn}_{4/4}]^+$ aufgebaut, die durch Orthophosphatgruppen separiert werden. Die Schichtung erfolgt senkrecht zur *b*-Achse. Die Koordinationszahl der Metallatome variiert in beiden Phosphaten zwischen sechs und acht (vgl. Abb. 1.3 u. 4.2). Erwartungsgemäß nehmen die Gitterparameter von $\text{Nd}^{\text{III}}\text{O}_3(\text{PO}_4)$ nach $\text{Eu}^{\text{III}}\text{O}_3(\text{PO}_4)$ ab (Lanthanoidenkontraktion ^[37]). Im Unterschied zum Neodymoxidphosphat weist die Kristallstruktur des Europiumoxidphosphats eine zweizählige Symmetrieachse entlang

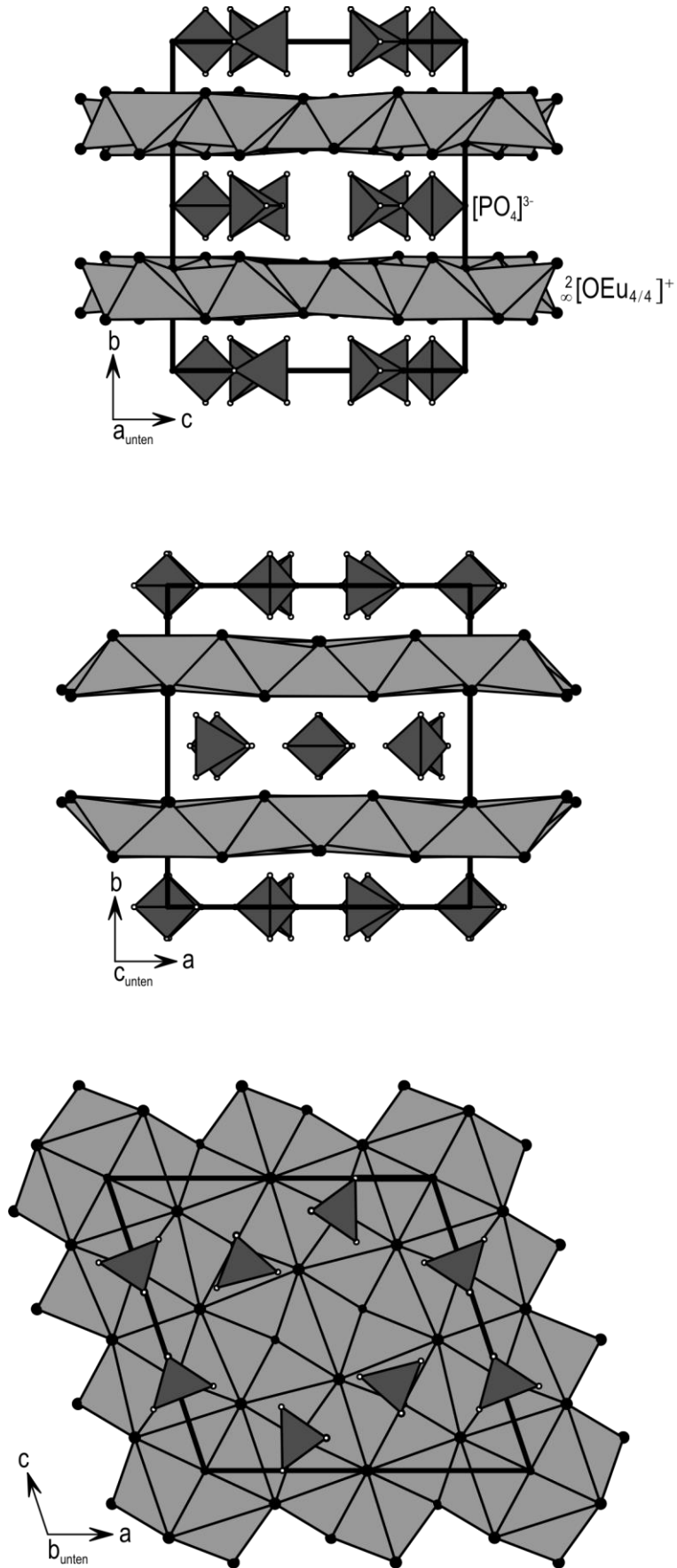


Abbildung 4.1: Kristallstruktur von $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ {RG: $C2/m$ (Nr. 12), $Z = 12$, $a = 12,814(1) \text{ \AA}$, $b = 12,927(1) \text{ \AA}$, $c = 12,141(1) \text{ \AA}$, $\beta = 108,424(2)^\circ$ }.

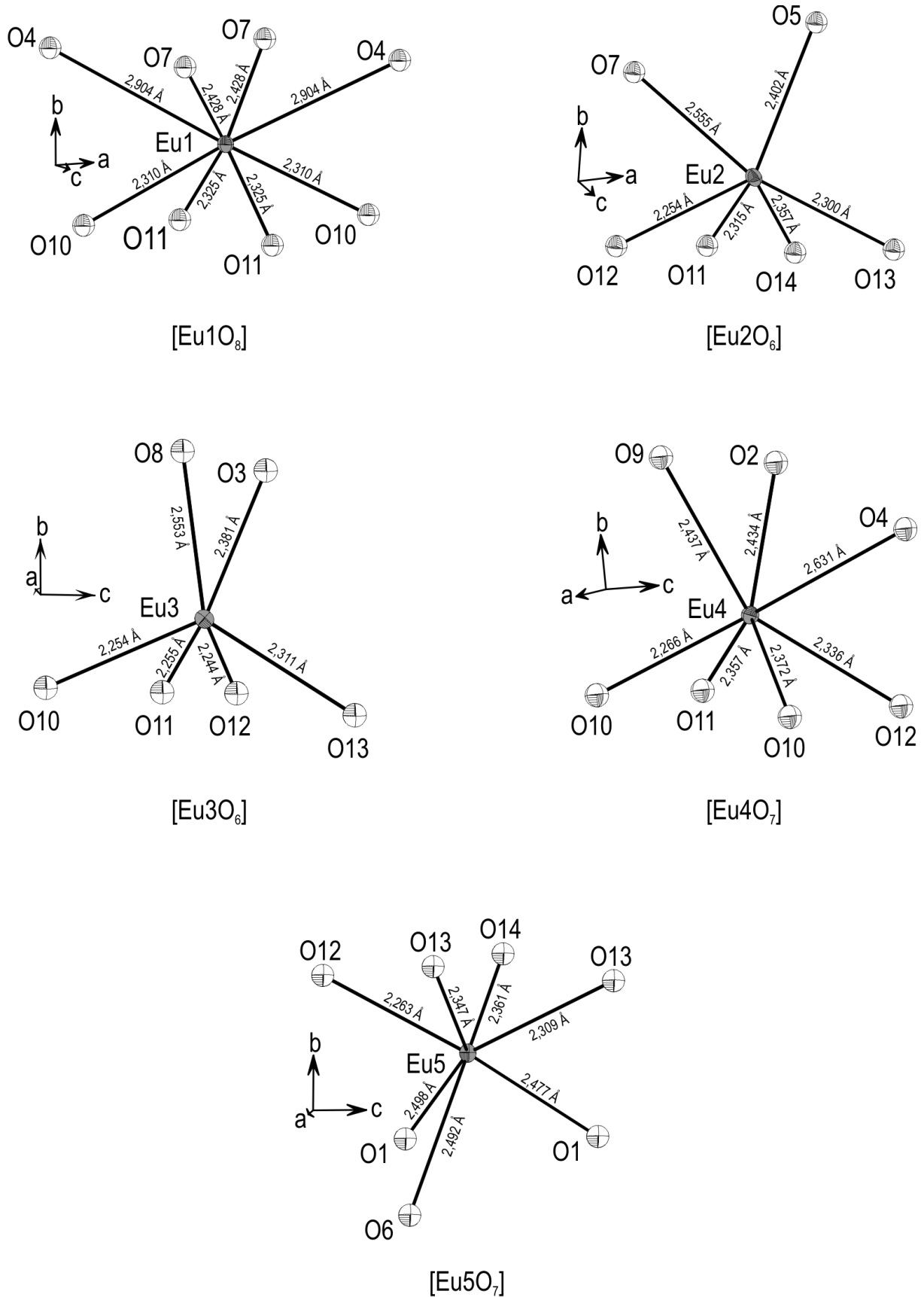


Abbildung 4.2: ORTEP-Darstellung ^[613] der Koordinationssphäre um Europium $[\text{EuO}_n]$ ($n = 6, 7, 8$) in der Struktur von $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75% wiedergegeben. Sauerstoffatome sind als Kugeln mit einem Radius von $0,15 \text{ \AA}$ dargestellt.

der *b*-Achse auf. Aufgrund der höheren Symmetrie enthält das Strukturmodell von $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ (5 Eu-Lagen, 3 P-Lagen, 14 O-Lagen) weniger Atomlagen als das von $\text{Nd}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ (9 Nd-Lagen, 6 P-Lagen, 27 O-Lagen). Ausgewählte interatomare Abstände in der Struktur von $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ sind in Tab. 4.3 zusammengefasst. Der mittlere Abstand $\bar{d}(\text{Eu}-\text{O})$ beträgt 2,403(7) Å. Der kürzeste Abstand liegt zwischen Eu3 und O12 mit $d = 2,244(7)$ Å vor. Innerhalb der Phosphatgruppen liegen die Abstände $d(\text{P}-\text{O})$ im Bereich zwischen 1,517(9) und 1,56(1) Å.

Tabelle 4.3: Ausgewählte interatomare Abstände [Å] (mit Standardabweichung) in der Struktur von $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$.

[Eu1O ₈]		[Eu2O ₆]		[Eu3O ₆]		[Eu4O ₇]	
O10 (2x)	2,310(7)	O12	2,254(8)	O12	2,244(7)	O10	2,266(9)
O11 (2x)	2,325(8)	O13	2,299(7)	O10	2,254(9)	O12	2,336(8)
O7 (2x)	2,43(1)	O11	2,315(8)	O11	2,255(7)	O11	2,357(8)
O4 (2x)	2,904(8)	O14	2,357(2)	O13	2,311(9)	O10	2,372(7)
		O5	2,402(4)	O3	2,381(7)	O2	2,434(5)
		O7	2,555(8)	O8	2,553(9)	O9	2,437(6)
						O4	2,631(1)
[Eu5O ₇]		[P1O ₄]		[P2O ₄]		[P3O ₄]	
O12	2,263(1)	O1 (2x)	1,517(9)	O4 (2x)	1,5313(94)	O7 (2x)	1,521(8)
O13	2,309(9)	O2	1,525(10)	O5	1,541(14)	O8	1,54(2)
O13	2,347(7)	O3	1,551(14)	O6	1,56(1)	O9	1,54(1)
O14	2,361(7)						
O1	2,477(7)	$\bar{d}[\text{EuO}^{\text{I}}]^{\text{a}}$	2,538(7)	$\bar{d}[\text{EuO}^{\text{II}}]^{\text{b}}$	2,309(7)		
O6	2,492(4)						
O1	2,497(9)						

^{a)} O^I symbolisiert die Sauerstoffatome der Phosphatgruppen (O1 bis O9). ^{b)} O^{II} symbolisiert Sauerstoffatome, die nicht an Phosphor gebunden sind (O10 bis O14).

4.2 Pulverdiffraktionsdaten der Europium(III)-oxidphosphate $\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Eu}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$

Die Oxidphosphate $\text{Ln}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) und $\text{Ln}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Gd}$) wurden bereits in den 1970er-Jahren durch SERRA *et al.* beschrieben.^[38,43] Erstaunlicherweise wurde bis heute kein einziger Vertreter kristallographisch näher charakterisiert.^[190] Die Identifizierung von $\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Eu}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$ in der vorliegenden Arbeit erfolgte mit Hilfe der experimentellen Strichdiagramme (Datenbank: PDF-2^[34]) von $\text{Nd}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Gd}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$ (s. Abb. 3.1), die von SERRA *et al.* monoklin indiziert wurden und eine große Ähnlichkeit aufweisen. Eine Raumgruppe wurde von den Autoren nicht angegeben. Im Unterschied zu allen anderen bekannten Europium(III)-phosphaten konnten $\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Eu}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$ erst bei Temperaturen deutlich über $\vartheta = 1100$ °C synthetisiert werden (s. Abschn. 3.1). Ein geeigneter Weg zur Züchtung von Kristallen dieser Phosphate wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden. Aus diesem Grund wurden lediglich die Gitterparameter verfeinert. Zusätzlich wurden experimentelle Strichdiagramme angefertigt (s. Abb. 4.3). Dafür wurden die Beugungswinkel und die Intensitäten der Reflexe aus den Guinieraufnahmen der Oxidphosphate abgelesen (Programm: MATCH!)^[517]. Die Wertepaare sind in Tab. B35 und B36 (Anh. B) zusammengefasst. Die Indizierung der Guinieraufnahmen

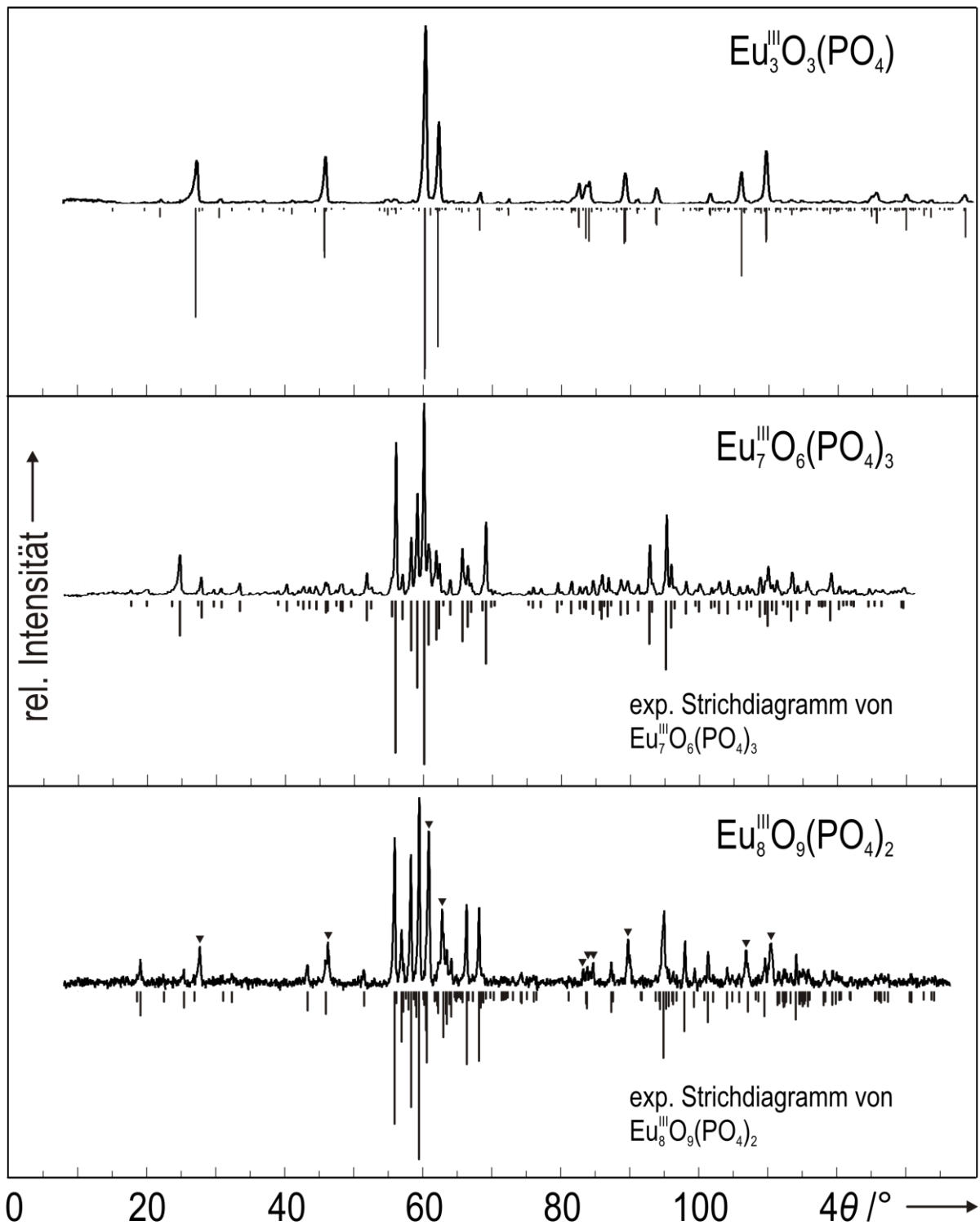


Abbildung 4.3: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$, $\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Eu}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$. Im Falle von $\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ wurden für das experimentelle Strichdiagramm Reflexe $\{IP\text{-Guinieraufnahme (Cu-K}\alpha_1)\}$ ab einer Intensität von $^{20}/_{1000}$ berücksichtigt. Für das experimentelle Strichdiagramm von $\text{Eu}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$ (etwas höheres Rauschen) wurden Reflexe mit $I_{\text{rel}} < ^{30}/_{1000}$ vernachlässigt. In der Guinieraufnahme von $\text{Eu}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$ sind ebenfalls Reflexe von $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ (\blacktriangledown) zu sehen. Das Strichdiagramm von $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ wurde auf Grundlage der Kristallstrukturverfeinerung in dieser Arbeit simuliert.

erfolgte analog zu SERRA *et al.* [43]. Für $\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ ($a = 20,46(5) \text{ \AA}$, $b = 12,44(1) \text{ \AA}$, $c = 14,92(3) \text{ \AA}$, $\beta = 119,96(18)^\circ$, $V \approx 3290 \text{ \AA}^3$, α -Quarz als interner Standard, 15 indizierte Reflexe ($5,0^\circ \leq \theta \leq 17,2^\circ$, s. Tab. B14 in Anh. B)) wurde dabei eine deutlich kleinere Zelle im Vergleich zu $\text{Nd}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ ($a = 20,711 \text{ \AA}$, $b = 12,549 \text{ \AA}$, $c = 15,043 \text{ \AA}$, $\beta = 119,86^\circ$, $V \approx 3391 \text{ \AA}^3$) bestimmt. Die Lanthanoidenkontraktion ist vermutlich der Grund dafür ($r(\text{Nd}^{3+}) = 0,983 \text{ \AA}$ vs. $r(\text{Eu}^{3+}) = 0,947 \text{ \AA}$, Angaben für KZ = 6 [36]). Die gleiche Begründung kann für die etwas größere Zelle von $\text{Eu}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$ ($a = 20,38(3) \text{ \AA}$, $b = 10,88(1) \text{ \AA}$, $c = 14,17(1) \text{ \AA}$, $\beta = 114,92(8)^\circ$, $V \approx 2849 \text{ \AA}^3$, α -Quarz als interner Standard, 15 indizierte Reflexe ($4,7^\circ \leq \theta \leq 16,9^\circ$, s. Tab. B16 in Anh. B)) im Vergleich zu $\text{Gd}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$ ($a = 20,351 \text{ \AA}$, $b = 10,854 \text{ \AA}$, $c = 14,105 \text{ \AA}$, $\beta = 114,70^\circ$, $V \approx 2831 \text{ \AA}^3$) herangezogen werden ($r(\text{Eu}^{3+}) = 0,947 \text{ \AA}$ vs. $r(\text{Gd}^{3+}) = 0,938 \text{ \AA}$, Angaben für KZ = 6 [36]). Zusätzlich wurden die Guinieraufnahmen von $\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Eu}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$ mit Hilfe des Programms DICVOL (FULLPROF-Softwarepaket) [506,646] indiziert (s. Tab. B15 und B17 in Anh. B). Die Resultate der Indizierungen sind in Tab. 4.4 zusammengefasst. Die Ähnlichkeit der Guinieraufnahmen von $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$, $\text{Eu}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ (z. B. Lage der intensivsten Reflexe) könnte die Folge einer strukturellen Verwandtschaft sein.

Tabelle 4.4: Vergleich der Gitterparameter von bekannten Europium(III)-oxidphosphaten.

Oxidphosphat	Gitterparameter aus Indizierung der Guinieraufnahme	Indizierte Reflexe
$\text{Eu}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$ ^{a)}	$a = 20,38(3) \text{ \AA}$, $b = 10,88(1) \text{ \AA}$, $c = 14,17(1) \text{ \AA}$, $\beta = 114,92(8)^\circ$	15 ^{b)}
	$a = 20,408(1) \text{ \AA}$, $b = 10,811(1) \text{ \AA}$, $c = 14,250(1) \text{ \AA}$, $\beta = 117,43(1)^\circ$	12 ^{c)}
$\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$	$a = 12,814(1) \text{ \AA}$, $b = 12,927(1) \text{ \AA}$, $c = 12,141(1) \text{ \AA}$, $\beta = 108,424(2)^\circ$	d)
$\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ ^{a)}	$a = 20,46(5) \text{ \AA}$, $b = 12,44(1) \text{ \AA}$, $c = 14,92(3) \text{ \AA}$, $\beta = 119,96(18)^\circ$	15 ^{e)}
	$a = 20,646(1) \text{ \AA}$, $b = 12,844(1) \text{ \AA}$, $c = 14,915(1) \text{ \AA}$, $\beta = 119,76(1)^\circ$	10 ^{c)}

^{a)} Kein Strukturmodell vorhanden. ^{b)} Indizierung analog zu $\text{Gd}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$ {SERRA *et al.* [43] (s. Tab. B16 in Anh. B)}. ^{c)} Resultat der Indizierung mit dem Programm DICVOL [646] {FULLPROF-Softwarepaket (s. Tab. B15 und B17 in Anh. B)}. ^{d)} RG: C2/m (Nr. 12), Z = 12 (Einkristalldaten).

^{e)} Indizierung analog zu $\text{Nd}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ {SERRA *et al.* [43] (s. Tab. B14 in Anh. B)}.

4.3 Kristallstrukturanalyse von Europium(III)-tetraphosphat $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$

Die Kristallstruktur des vermutlich thermodynamisch metastabilen Phosphats wurde aus Pulverdaten verfeinert, da Einkristalle nicht erhalten werden konnten.

Strukturverfeinerung. Da zum Zeitpunkt der Verfeinerung noch kein anderes Lanthanoid(III)-tetraphosphat $\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ vollständig kristallographisch charakterisiert wurde, diente das Kristallstrukturmodell des zu $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ isotypen Tetraphosphats $\text{Y}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ [168] {RG: C222₁ (Nr. 20), Z = 4, $a = 17,2817(7) \text{ \AA}$, $b = 6,9823(4) \text{ \AA}$, $c = 8,5391(3) \text{ \AA}$ } als Startmodell für die Verfeinerung nach der RIETVELD-Methode [505] (FULLPROF-Softwarepaket). [506] Die Kristallstruktur von Yttrium(III)-tetraphosphat wurde bereits in der Einleitung vorgestellt (s. Abb. 1.7). Die Angaben zur Kristallstrukturverfeinerung sind in Tab. 4.5 zusammengefasst. Das verfeinerte Kristallstrukturmodell für $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ enthält eine Europiumlage, zwei Phos-

phorlagen und sieben Sauerstofflagen. Die Europiumatome ließen sich anisotrop verfeinern (s. Tab. B2 in Anh. B). Um die Stabilität der Verfeinerung zu gewährleisten, wurden die isotropen Auslenkungsparameter für die Sauerstoff- und Phosphoratome fixiert (vgl. Tab. 4.6). Das Resultat ist in Abb. 4.4 dargestellt. Das auf Grundlage des verfeinerten Strukturmodells simulierte Strichdiagramm beschreibt die Pulveraufnahme von $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ sehr gut (s. Abb. 3.2). Die Gitterparameter von $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ wurden zusätzlich mittels einer indizierten Pulveraufnahme verfeinert (α -Quarz als interner Standard, 26 indizierte Reflexe ($7,2^\circ \leq \theta \leq 27,9^\circ$), $a = 17,512(1) \text{ \AA}$, $b = 7,0933(3) \text{ \AA}$, $c = 8,641(1) \text{ \AA}$ (s. Tab. B10 in Anh. B)). Das Ergebnis stimmt gut mit den Werten aus der RIETVELD-Verfeinerung ($\{a = 17,5030(9) \text{ \AA}$, $b = 7,0879(3) \text{ \AA}$, $c = 8,6383(4) \text{ \AA}\}$) überein. Eine deutlich kleinere Zelle ($\{a = 17,181(4) \text{ \AA}$, $b = 7,001(4) \text{ \AA}$, $c = 8,492(3) \text{ \AA}$ (Pulverdaten)) wurde im Jahre 2012 durch ESSEHLI *et al.* [167] bestimmt.

Tabelle 4.5: Zusammenfassung der Angaben zur RIETVELD-Verfeinerung der Kristallstruktur von $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$.

I. Kristallographische Daten	
Summenformel	$\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$
Molare Masse M_r /g·mol ⁻¹	635,82
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	C222 ₁ (20)
a / \AA	17,5030(9)
b / \AA	7,0879(3)
c / \AA	8,6383(4)
Zellvolumen V / \AA^3	1071,67(9)
Z	4
Dichte D_{calc} /g·cm ⁻³	3,941
Farbe	farblos
II. Datensammlung	
Winkelbereich 2θ / $^\circ$	$5,13 \leq 2\theta \leq 110,13$
Schrittweite 2θ / $^\circ$	0,03
Messpunkte	3501
Wellenlänge λ / \AA	1,78896 (Co-K α)
Temperatur T /K	298(2)
III. Strukturverfeinerung	
Software	FULLPROF [506]
Gemessene Reflexe	288
Parameter	46
Einschränkungen	15
R -Werte ^{a-d)}	$R_p = 0,095$ $R_{wp} = 0,130$ $R_{exp} = 0,037$ $R_B = 0,086$
χ^2 ^{e)}	12,229

^{a)} $R_p = (\sum |y_{i,\text{beob}} - y_{i,\text{theo}}|) / (\sum |y_{i,\text{beob}}|)$. ^{b)} $R_{wp} = [(\sum w_i |y_{i,\text{beob}} - y_{i,\text{theo}}|^2) / (\sum w_i (y_{i,\text{beob}})^2)]^{1/2}$. ^{c)} $R_{exp} = [(N - P + C) / (\sum w_i (y_{i,\text{beob}})^2)]^{1/2}$. ^{d)} $R_B = (\sum |I_{i,\text{beob}} - I_{i,\text{theo}}|) / (\sum |I_{i,\text{beob}}|)$. ^{e)} $\chi^2 = (R_{wp} / R_{exp})^2$.

Tabelle 4.6: Atomkoordinaten (mit Standardabweichung), isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren (s.o.f.: site occupation factor) von $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$.

Atom	Punktlage	x	y	z	s.o.f.	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ a,b)
Eu1	8c	0,8539(2)	0,247(2)	0,1101(5)	1	0,045(3)
P1	8c	0,9359(7)	0,786(2)	0,509(2)	1	0,00633
P2	8c	0,8429(8)	0,730(4)	0,256(1)	1	0,00281
O1	4a	0,945(2)	0	0,5	1	0,01013
O2	8c	0,912(2)	0,727(8)	0,354(3)	1	0,01013
O3	8c	0,0093(8)	0,721(5)	0,553(3)	1	0,01013
O4	8c	0,886(1)	0,699(5)	0,621(4)	1	0,01013
O5	8c	0,840(2)	0,585(4)	0,117(3)	1	0,01013
O6	8c	0,854(2)	0,890(4)	0,153(3)	1	0,01013
O7	8c	0,776(1)	0,748(8)	0,347(3)	1	0,01013

a) $U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$. b) Die isotropen Auslenkungsparameter der Sauerstoffatome ($U_{\text{eq}} = 0,01013 \text{ \AA}^2$) und Phosphoratome (P1: $U_{\text{eq}} = 0,00633 \text{ \AA}^2$, P2: $U_{\text{eq}} = 0,00281 \text{ \AA}^2$) wurden festgesetzt.

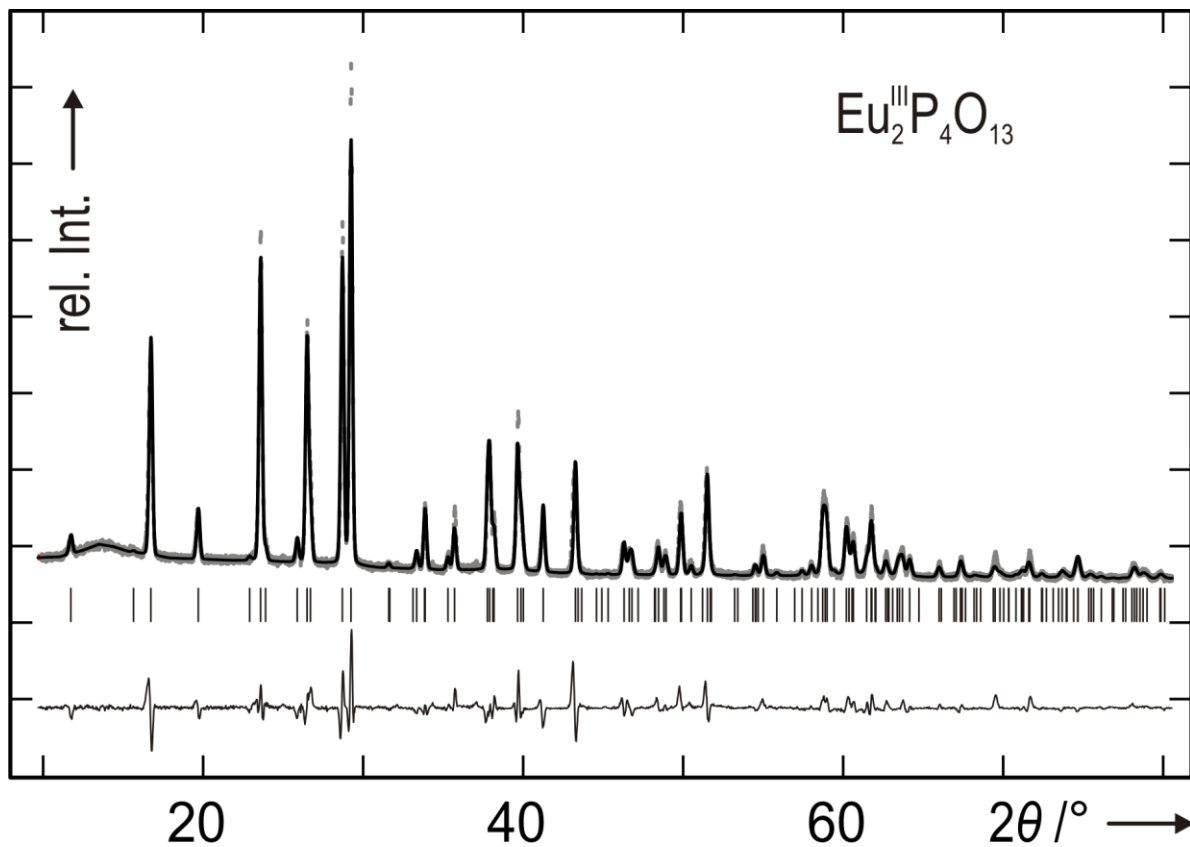


Abbildung 4.4: RIETVELD-Verfeinerung der Kristallstruktur von $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$. Das experimentelle (●●●, Co-K α) und berechnete (—) Pulverdiffraktogramm sind übereinander abgebildet (oben). Die untere Kurve (—) spiegelt deren Intensitätsdifferenzen wieder. BRAGG-Reflexe sind als senkrechte Balken (|) wiedergegeben.

Kristallstruktur. Ein charakteristisches Merkmal der Struktur sind $[\text{Eu}^{\text{III}}\text{O}_7]$ -Polyeder, die über gemeinsame Kanten zu unendlichen Ketten verknüpft sind. Diese verlaufen parallel zur b -Achse. Ein weiteres Merkmal sind Tetraphosphatgruppen $[\text{P}_4\text{O}_{13}]^{6-}$ (s. Abb. 4.6). Der Koordinationspolyeder um Europium erinnert an einen stark verzerrten Oktaeder, bei dem eine Kante durch ein weiteres Sauerstoffatom überbrückt wird (s. Abb. 4.5). Die sieben Sauerstoffatome aus der Ligandensphäre von Europium gehören zu fünf Tetraphosphatanionen. Der mittlere Abstand $\bar{d}(\text{Eu}-\text{O})$ beträgt $2,42(3)$ Å. Innerhalb der Phosphatgruppen liegen die Abstände $d(\text{P}-\text{O})$ im Bereich zwischen $1,41(3)$ und $1,58(3)$ Å (s. Tab. 4.7).

Tabelle 4.7: Ausgewählte interatomare Abstände [Å] (mit Standardabweichung) in der Struktur von $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$.

[Eu1O ₇]		[P1O ₄] (Q ²)		[P2O ₄] (Q ¹)	
O5	2,31(3)	O3	1,42(2)	O7	1,41(3)
O7	2,31(2)	O4	1,45(3)	O6	1,46(4)
O4	2,42(3)	O2	1,46(3)	O2	1,48(3)
O5	2,41(3)	O1	1,53(1)	O5	1,58(3)
O3	2,45(2)				
O6	2,47(3)				
O6	2,56(3)				

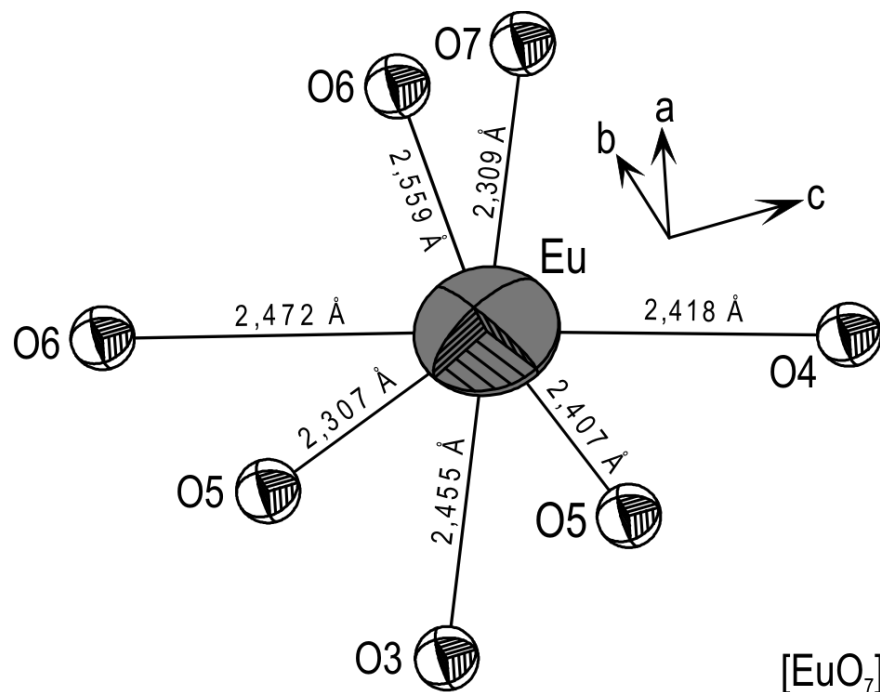


Abbildung 4.5: ORTEP-Darstellung ^[613] der Koordinationssphäre um Europium in der Struktur von $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75 % wiedergegeben.

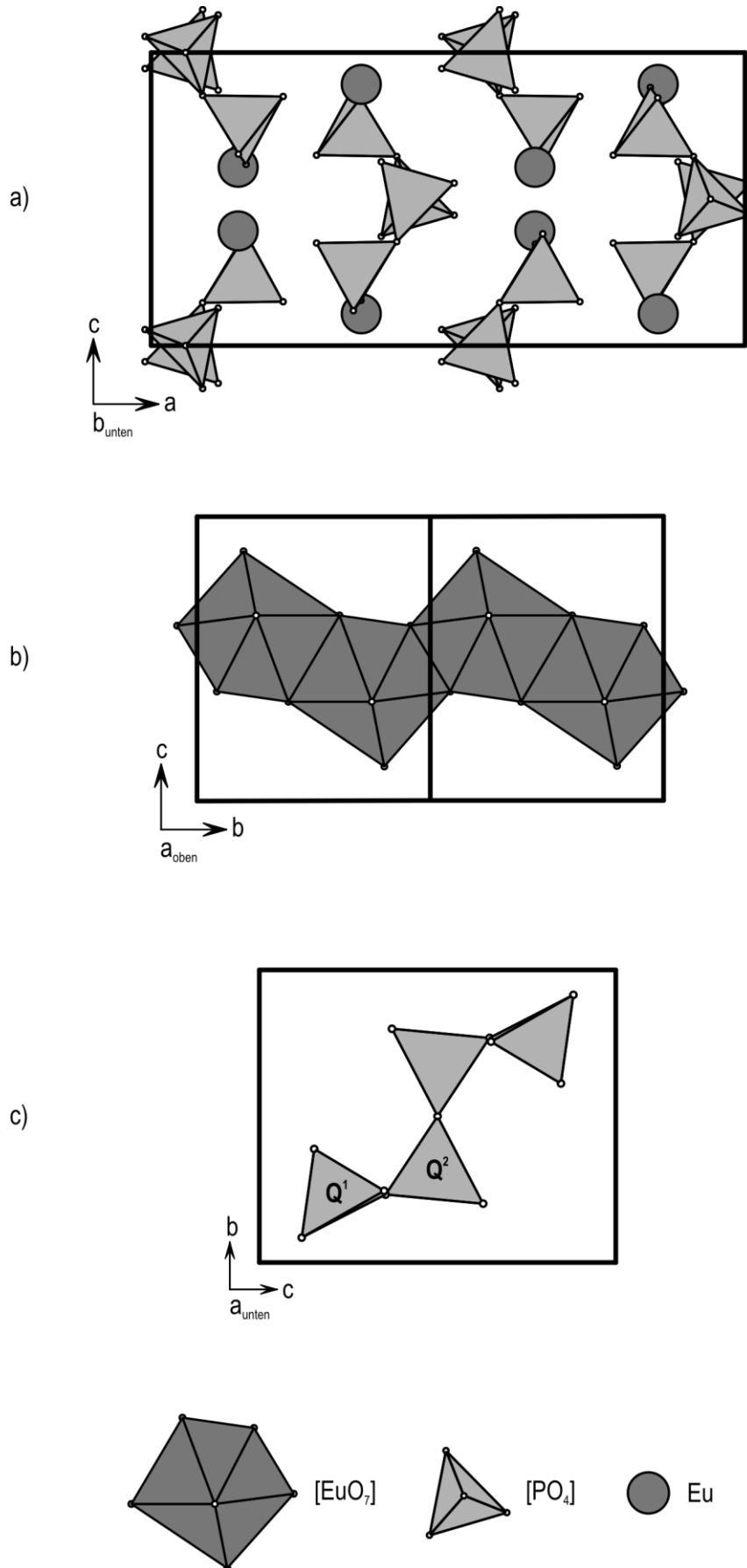


Abbildung 4.6: a) Kristallstruktur von $Eu^{III}_2P_4O_{13}$ {RG: $C222_1$ (Nr. 20), $Z = 4$, $a = 17,5030(9)$ Å; $b = 7,0879(3)$ Å; $c = 8,6383(4)$ Å}. b) Ausschnitt der unendlich langen Kette aus kantenverknüpften $[EuO_7]$ -Polyedern. c) Separiertes Tetraphosphatanion $[P_4O_{13}]^{6-}$.

4.4 Kristallstrukturanalyse von Europium(III)-metaphosphat $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$

Im Falle von *ht*- $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ konnte eine zufriedenstellende Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Eine Einkristallmessung an *tt*- $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ resultierte dagegen in einem Datensatz, aus dem sich die Kristallstruktur nicht befriedigend verfeinern ließ ($R_1 = 0,22$; $wR_2 = 0,54$). Andere ausgewählte Kristalle erwiesen sich wiederum für eine Einkristallmessung als unbrauchbar. Letztendlich wurde die Struktur von *tt*- $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ aus Pulverdaten verfeinert.

Strukturverfeinerung von *tt*- $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$. Das metastabile Polymorph des *catena*-Metaphosphats kristallisiert isotyp zu anderen Vertretern $\text{Ln}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$) [40,130–139] in der orthorhombischen Raumgruppe $C222_1$ (Nr. 20) mit einem Zellinhalt von vier Formeleinheiten. Dieser Strukturtyp wurde bereits in der Einleitung (s. Abschn. 1.4) vorgestellt. Da die Ionen Gd^{3+} und Eu^{3+} sehr ähnliche Radien {0,938 Å vs. 0,947 Å (Angaben für KZ = 6 nach [36])} und kristallchemische Eigenschaften aufweisen, wurden

Tabelle 4.8: Zusammenfassung der Angaben zur RIETVELD-Verfeinerung der Kristallstruktur von *tt*- $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$.

I. Kristallographische Daten	
Summenformel	<i>tt</i> - $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$
Molare Masse M_r /g·mol ⁻¹	388,88
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	$C222_1$ (20)
a /Å	11,0867(6)
b /Å	8,4733(4)
c /Å	7,2244(3)
Zellvolumen V /Å ³	678,66(6)
Z	4
Dichte D_{calc} /g·cm ⁻³	3,806
Farbe	farblos
II. Datensammlung	
Winkelbereich 2θ /°	$5,08 \leq 2\theta \leq 110,08$
Schrittweite 2θ /°	0,03
Messpunkte	3501
Wellenlänge λ /Å	1,78896 (Co-K α)
Temperatur T /K	298(2)
III. Strukturverfeinerung	
Software	FULLPROF [506]
Gemessene Reflexe	187
Parameter	35
Einschränkungen	6
R -Werte ^{a-d)}	$R_p = 0,094$ $R_{wp} = 0,129$ $R_{exp} = 0,033$ $R_B = 0,081$
χ^2 ^{e)}	14,930

^{a)} $R_p = (\sum |y_{i,\text{beob}} - y_{i,\text{theo}}|) / (\sum |y_{i,\text{beob}}|)$. ^{b)} $R_{wp} = [(\sum w_i |y_{i,\text{beob}} - y_{i,\text{theo}}|^2) / (\sum w_i (y_{i,\text{beob}})^2)]^{1/2}$. ^{c)} $R_{exp} = [(N - P + C) / (\sum w_i (y_{i,\text{beob}})^2)]^{1/2}$. ^{d)} $R_B = (\sum |I_{j,\text{beob}} - I_{j,\text{theo}}|) / (\sum |I_{j,\text{beob}}|)$. ^{e)} $\chi^2 = (R_{wp} / R_{exp})^2$.

die Lageparameter von $\text{Gd}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ (Einkristalldaten) [139] als Startmodell für die Strukturverfeinerung nach der RIETVELD-Methode [505] (FULLPROF-Softwarepaket) [506] ausgewählt. Die Angaben zur Verfeinerung sind in Tab. 4.8 zusammengefasst. Das verfeinerte Kristallstrukturmodell von $tt\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ enthält eine Europiumlage, zwei Phosphorlagen und fünf Sauerstofflagen (s. Tab. 4.9). Die Verfeinerung erfolgte mit fixierten, isotropen Auslenkungsparametern für alle Sauerstoff- und Phosphoratome. Die Europiumatome

Tabelle 4.9: Atomkoordinaten (mit Standardabweichung), isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren (s.o.f.: site occupation factor) von $tt\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$.

Atom	Punktlage	x	y	z	s.o.f.	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$ a,b)
Eu1	4b	0	0,6245(5)	0,25	1	0,042(4)
P1	4b	0	0,2542(5)	0,25	1	0,009(3)
P2	8c	0,8301(3)	0,9876(4)	0,2142(3)	1	0,009(3)
O1	8c	0,7033(9)	0,009(2)	0,273(4)	1	0,010
O2	8c	0,875(2)	0,843(1)	0,301(3)	1	0,010
O3	4a	0,8614(8)	0	0	1	0,010
O4	8c	-0,001(6)	0,341(2)	0,431(1)	1	0,010
O5	8c	0,892(1)	0,141(2)	0,298(2)	1	0,010

a) $U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$. b) Die isotropen Auslenkungsparameter der Sauerstoffatome ($U_{\text{eq}} = 0,01013 \text{ Å}^2$) und Phosphoratome ($U_{\text{eq}} = 0,009(3) \text{ Å}^2$) wurden festgesetzt.

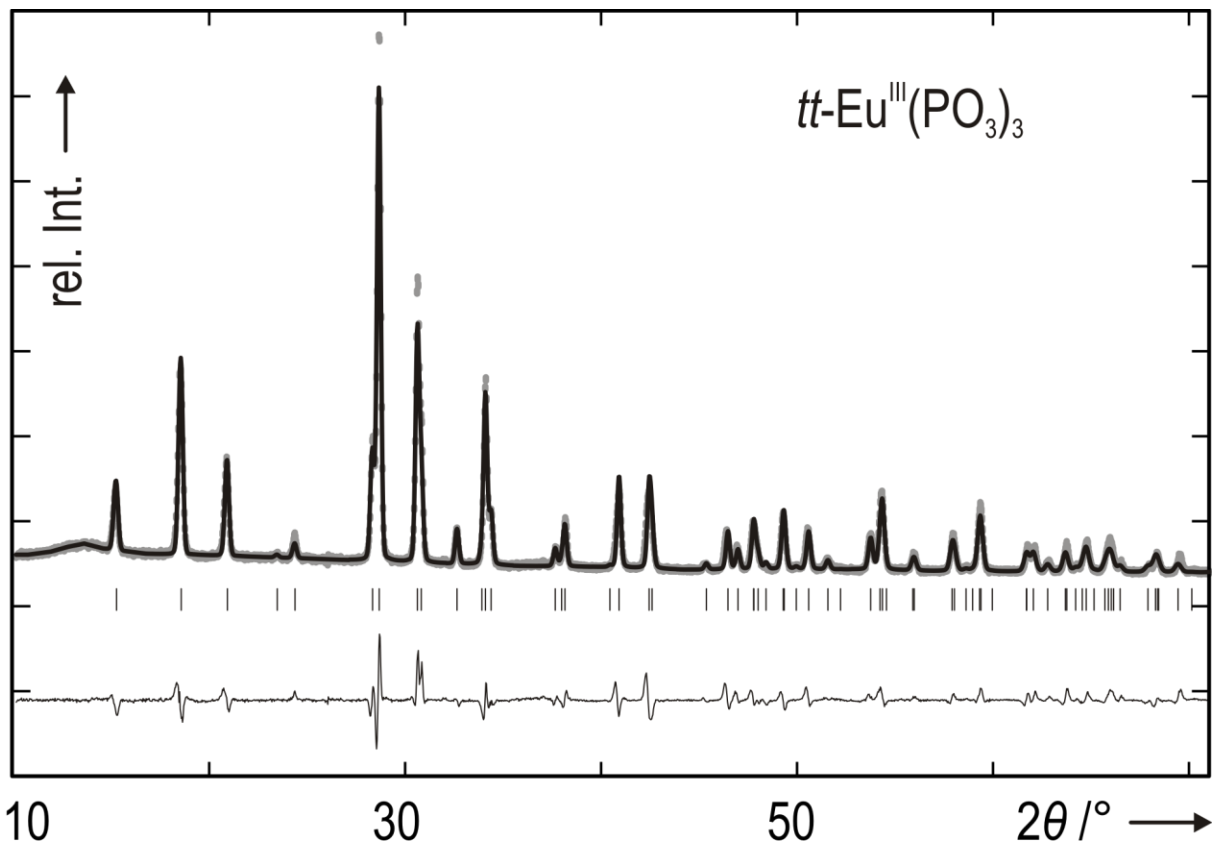


Abbildung 4.7: RIETVELD-Verfeinerung der Kristallstruktur von $tt\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$. Das experimentelle (●●●, Co-K α) und berechnete (—) Pulverdiffraktogramm sind übereinander abgebildet (oben). Die untere Kurve (—) spiegelt deren Intensitätsdifferenzen wieder. BRAGG-Reflexe sind als senkrechte Balken (|) wiedergegeben.

wurden anisotrop verfeinert (s. Tab. B3 in Anh. B). In Abb. 4.7 ist das Resultat dargestellt. Das auf Grundlage des Strukturmodells simulierte Diffraktogramm beschreibt die Guinieraufnahme des Phosphats sehr gut (s. Abb. 3.3). Die Gitterparameter von *tt*-Eu^{III}(PO₃)₃ wurden zusätzlich mittels einer indizierten Pulveraufnahme verfeinert { α -Quarz als interner Standard, 22 indizierte Reflexe ($6,6^\circ \leq \theta \leq 29,4^\circ$), $a = 11,064(1)$ Å, $b = 8,460(1)$ Å, $c = 7,218(1)$ Å (s. Tab. B11 in Anh. B)}. Das Ergebnis stimmte gut mit den Werten aus der RIETVELD-Analyse { $a = 11,087(1)$ Å, $b = 8,4733(4)$ Å, $c = 7,2244(3)$ Å} überein. Die Einkristallmessung an diesem Phosphat lieferte ebenfalls ähnliche Gitterkonstanten { $a = 11,050(1)$ Å, $b = 8,488(1)$ Å, $c = 7,219(1)$ Å}. Eine geringfügig kleinere Zelle wurde bereits 1977 durch TSUJIMOTO *et al.* [137] bestimmt {40 indizierte Reflexe ($6,6^\circ \leq \theta \leq 29,5^\circ$), $a = 11,037$ Å, $b = 8,437$ Å, $c = 7,199$ Å}. Die von TSUJIMOTO *et al.* angegebenen Gitterparameter wurden 1998 durch CANNAS *et al.* [138] unter zusätzlicher Angabe der Standardabweichungen {34 indizierte Reflexe, $a = 11,037(3)$ Å, $b = 8,437(3)$ Å, $c = 7,199(7)$ Å} bestätigt.

Kristallstruktur von *tt*-Eu^{III}(PO₃)₃. Ein Merkmal der Kristallstruktur sind [Eu^{III}O₈]-Polyeder, die über gemeinsame Kanten zu unendlich langen Ketten verknüpft sind und parallel zur *c*-Achse verlaufen (s. Abb. 4.8). Der Koordinationspolyeder um Europium entspricht einem verzerrten Trigondodekader (s. Abb. 4.9). Ein weiteres Erkennungsmerkmal sind helical angeordnete Metaphosphatketten (2₁-Schraubenachse entlang der *c*-Richtung) mit einer Periodizität von sechs Phosphattetraedern. Die acht Sauerstoffatome aus der Ligandensphäre von Europium gehören zu vier Metaphosphatketten. Dabei agieren zwei der Ketten als einzähnige Liganden. Die anderen Ketten stellen zwei- bzw. vierzähnige Chelatliganden dar. Der mittlere Abstand $\bar{d}(\text{Eu}-\text{O})$ beträgt 2,47(1) Å. Innerhalb der Phosphatgruppen liegen die Abstände $d(\text{P}-\text{O})$ im Bereich zwischen 1,47(2) und 1,589(3) Å (s. Tab. 4.10). Es treten jeweils zwei kurze und zwei lange Abstände auf. Dabei weisen die an Europium koordinierten Sauerstoffatome die kürzeren Abstände $d(\text{P}-\text{O})$ auf.

Tabelle 4.10: Ausgewählte interatomare Abstände [Å] (mit Standardabweichung) in *tt*-Eu^{III}(PO₃)₃.

[Eu1O ₈]		[P1O ₄]		[P2O ₄]	
O2 (2x)	2,34(2)	O4 (2x)	1,50(1)	O2	1,47(2)
O4 (2x)	2,32(1)	O5 (2x)	1,57(1)	O1	1,48(1)
O1 (2x)	2,46(1)			O5	1,59(1)
O4 (2x)	2,74(1)			O3	1,589(3)

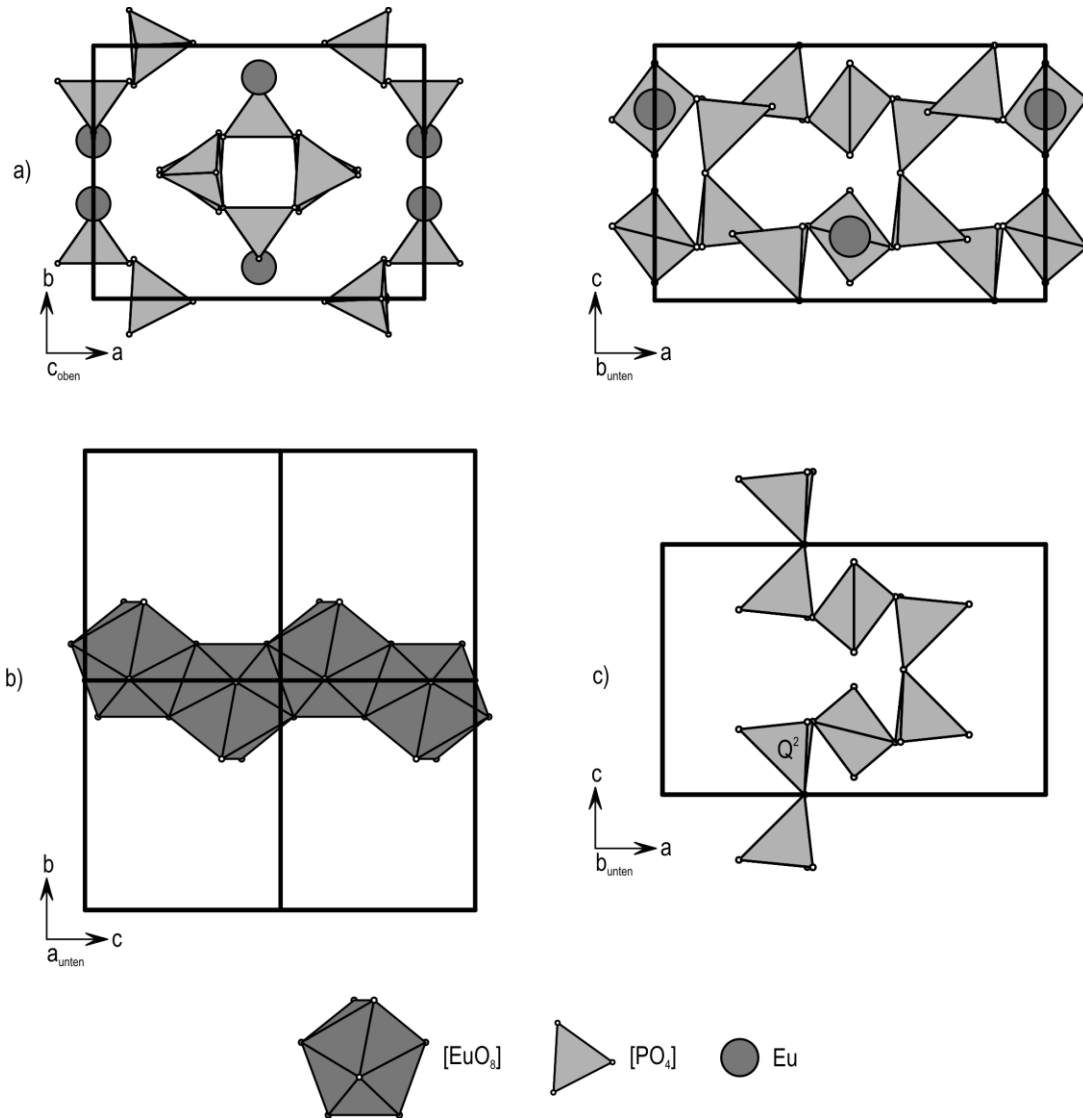


Abbildung 4.8: a) Kristallstruktur von $tt\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ {RG: C222₁ (Nr. 20), $Z = 4$, $a = 11,087(1)$ Å, $b = 8,4733(4)$ Å, $c = 7,2244(3)$ Å}. b) Ausschnitt einer unendlich langen Kette aus kantenverknüpften $[\text{EuO}_8]$ -Polyedern. c) Ausschnitt einer separierten Metaphosphatkette.

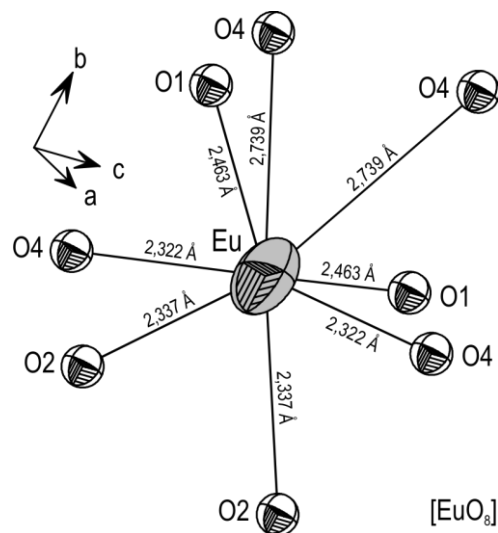


Abbildung 4.9: ORTEP-Darstellung ^[613] der Koordinationssphäre um Europium $[\text{EuO}_8]$ in $tt\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75 % wiedergegeben.

Einkristallmessung an $ht\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$. Ein Kristall des Phosphats wurde unter dem Lichtmikroskop ausgewählt und auf einen Glasfaden geklebt. Die Einkristallmessung wurde bei Umgebungsbedingungen an einem κ -CCD Diffraktometer der Firma ENRAF-NONIUS (Modell: FR590) mit monochromatischer Röntgenstrahlung (Mo- K_α) durchgeführt. Es wurde der Winkelbereich $3,0^\circ \leq \theta \leq 34,9^\circ$ erfasst. Die Absorptionseffekte wurden während der Datenreduktion analytisch korrigiert.^[507] Die Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturverfeinerung sind in Tab. 4.11 zusammengefasst.

Strukturverfeinerung von $ht\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$. Das Kristallsystem und die Raumgruppe $\{C2/c \text{ (Nr. 14)}\}$ wurden auf Grundlage der Intensitätsverteilung und der systematischen Auslöschungen bestimmt. Die Punktlagen der Europium- und Phosphoratome wurden über „Direkte Methoden“ mit SHELXS^[508] abgeleitet. Basierend darauf erfolgte die Lokalisierung der Sauerstofflagen über sukzessive Δ -Fouriersynthesen mit dem Programm SHELX-97^[501] (WINGX-Softwarepaket^[502]). Unter Berücksichtigung der anisotropen Auslenkungsparameter (s. Tab. B4 in Anh. B) konnten akzeptable R -Werte ($R_1 = 0,049$ und $wR_2 = 0,085$) erreicht werden. Das verfeinerte Kristallstrukturmodell enthält zwei Europiumlagen, sieben Phosphorlagen und 18 Sauerstofflagen (s. Tab. 4.12). Dieses Modell erlaubte die Berechnung einer Simulation, die das Pulverdiffraktogramm von $ht\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ zufriedenstellend wiedergibt (s. Abb. 3.3). Die Gitterkonstanten dieses Phosphats wurden zusätzlich mit Hilfe einer indizierten Pulveraufnahme verfeinert (α -Quarz als interner Standard, 20 indizierte Reflexe ($7,6^\circ \leq \theta \leq 24,6^\circ$), $a = 22,895(2) \text{ \AA}$, $b = 13,541(1) \text{ \AA}$, $c = 10,120(1) \text{ \AA}$, $\beta = 96,635(6)^\circ$ (s. Tab. B12 in Anh. B)). Es zeigte sich eine gute Übereinstimmung mit den Werten aus der Einkristallmessung ($a = 22,918(1) \text{ \AA}$, $b = 13,551(1) \text{ \AA}$, $c = 10,123(1) \text{ \AA}$, $\beta = 96,601(1)^\circ$).

Kristallstruktur von $ht\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$. In der Struktur werden die Europiumatome verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert (s. Abb. 4.11). Neben der niedrigeren Koordinationszahl von Europium stellen die im Zickzack verlaufenden Metaphosphatketten einen weiteren strukturellen Unterschied im Vergleich zum orthorhombischen Polymorph dar (vgl. Abb. 4.8 u. 4.10). Die Europiumatome verknüpfen vier Metaphosphatketten. Diese weisen eine Periodizität von sechs Phosphatgruppen auf und verlaufen parallel zur c -Achse (s. Abb. 4.10). Zwei der vier Ketten agieren als zweizählige Liganden gegenüber Europium und koordinieren über $[\text{PO}_4]$ -Gruppen in relativer 1,4-Stellung. Der mittlere Abstand $\bar{d}(\text{Eu}-\text{O})$ beträgt $2,298(4) \text{ \AA}$. Innerhalb der Phosphatgruppen liegen die Abstände $d(\text{P}-\text{O})$ im Bereich zwischen $1,469(5)$ und $1,596(4) \text{ \AA}$ (s. Tab. 4.13). Es treten jeweils zwei kurze und zwei lange Abstände auf.

Tabelle 4.11: *ht*-Eu^{III}(PO₃)₃. Zusammenfassung der Angaben zur Kristallstrukturverfeinerung aus Einkristalldaten.

I. Kristallographische Daten	
Summenformel	<i>ht</i> -Eu ^{III} (PO ₃) ₃
Molare Masse <i>M_r</i> /g·mol ⁻¹	388,88
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>C2/c</i> (15)
<i>a</i> /Å	22,9179(6)
<i>b</i> /Å	13,5514(3)
<i>c</i> /Å	10,1225(3)
β /°	96,601(1)
Zellvolumen <i>V</i> /Å ³	3122,9(1)
<i>Z</i>	16
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	8,67
Dichte <i>D_{calc}</i> /g·cm ⁻³	3,31
Farbe	farblos
Kristallmorphologie	unregelmäßig
Kristallabmessungen /mm ³	0,050 × 0,057 × 0,078
<i>F</i> (000)	2880
II. Datensammlung	
Diffraktometer	κ -CCD (ENRAF-NONIUS <i>FR590</i>)
Monochromator	Graphit
Wellenlänge λ /Å	0,71073 (Mo-K α)
Temperatur <i>T</i> /K	298(2)
Winkelbereich θ /°	3,01 ≤ θ ≤ 34,92
Messbereich	-36 ≤ <i>h</i> ≤ 36 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Absorptionskorrektur	analytisch ^[507]
III. Strukturverfeinerung	
Software	SHELX-97 ^[501] , WINGX ^[502]
Gemessene Reflexe	28467
Unabhängige Reflexe	6840, 3997 [$ F_o > 4\sigma(F_o)$]
Parameter	236
<i>R_{int}</i>	0,110
<i>R</i> -Werte [$ F_o > 4\sigma(F_o)$] ^{a,b)}	<i>R</i> ₁ = 0,049 <i>wR</i> ₂ = 0,085
<i>R</i> -Werte (alle Daten) ^{a,b)}	<i>R</i> ₁ = 0,115 <i>wR</i> ₂ = 0,103
Goodness-of-fit ^{c)}	0,941
Wichtungsschema ^{d)}	<i>A</i> = 0,0340; <i>B</i> = 0
$\Delta\rho_{\max}$ /Å ⁻³	2,09 (bei Eu1)
$\Delta\rho_{\min}$ /Å ⁻³	-5,07 (bei Eu2)

^{a)} $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / (\sum |F_o|)$. ^{b)} $wR_2 = [(\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (\sum w(F_o^2)^2)]^{1/2}$. ^{c)} $Goof = [(\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (m - n)]^{1/2}$. ^{d)} $w = [\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P]^{-1}$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$.

Tabelle 4.12: Atomkoordinaten (mit Standardabweichung), isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren (s.o.f.: site occupation factor) von *ht*-Eu^{III}(PO₃)₃.

Atom	Punktlage	x	y	z	s.o.f.	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ ^{a)}
Eu1	8f	0,36601(1)	0,37892(2)	0,26637(3)	1	0,01363(8)
Eu2	8f	0,61625(1)	1,13561(2)	0,76967(3)	1	0,01288(8)
P1	8f	0,24483(7)	0,2044(1)	0,2907(2)	1	0,0143(3)
P2	8f	0,30678(7)	0,0366(1)	0,4355(2)	1	0,0134(3)
P3	8f	0,21579(7)	-0,0697(1)	0,5668(2)	1	0,0159(3)
P4	8f	0,5	0,5303(1)	0,25	1	0,0140(4)
P5	8f	0,53877(7)	0,6808(1)	0,4481(2)	1	0,0149(3)
P6	8f	0,44888(7)	0,7897(1)	0,5741(2)	1	0,0141(3)
P7	8f	0,5	0,9502(2)	0,75	1	0,0156(5)
O1	8f	0,2963(2)	0,2705(3)	0,3141(5)	1	0,026(1)
O2	8f	0,2549(2)	0,1090(3)	0,3811(5)	1	0,020(1)
O3	8f	0,2423(2)	0,1657(3)	0,1431(4)	1	0,024(1)
O4	8f	0,1862(2)	0,2445(3)	0,3102(5)	1	0,025(1)
O5	8f	0,2758(2)	-0,0187(3)	0,5458(5)	1	0,029(1)
O6	8f	0,3194(2)	-0,0324(3)	0,3294(5)	1	0,025(1)
O7	8f	0,3562(2)	0,0911(3)	0,5104(4)	1	0,022(1)
O8	8f	0,1848(2)	-0,0084(3)	0,6561(5)	1	0,027(1)
O9	8f	0,1845(2)	-0,1000(3)	0,4375(5)	1	0,028(1)
O10	8f	0,4443(2)	0,4745(3)	0,2297(5)	1	0,024(1)
O11	8f	0,4949(2)	0,6029(3)	0,3717(4)	1	0,0162(9)
O12	8f	0,4987(2)	0,7099(3)	0,5596(4)	1	0,0208(9)
O13	8f	0,5908(2)	0,6310(3)	0,5180(5)	1	0,023(1)
O14	8f	0,5486(2)	0,7647(3)	0,3609(4)	1	0,022(1)
O15	8f	0,4890(2)	0,8807(3)	0,6241(5)	1	0,022(1)
O16	8f	0,4144(2)	0,7543(3)	0,6807(4)	1	0,0198(9)
O17	8f	0,4177(2)	0,8127(3)	0,4425(4)	1	0,023(1)
O18	8f	0,5542(2)	1,0064(3)	0,7360(5)	1	0,029(1)

^{a)} $U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$.

Tabelle 4.13: *ht*-Eu^{III}(PO₃)₃. Ausgewählte interatomare Abstände [\AA] (mit Standardabweichung).

[Eu1O₆]		[Eu2O₆]		[P1O₄]		[P2O₄]	
O1	2,264(4)	O18	2,257(4)	O1	1,478(4)	O6	1,478(5)
O9	2,265(5)	O4	2,286(4)	O4	1,483(5)	O7	1,486(4)
O10	2,277(4)	O17	2,308(4)	O3	1,578(4)	O5	1,580(5)
O8	2,294(4)	O7	2,323(4)	O2	1,586(5)	O2	1,590(4)
O13	2,295(5)	O14	2,326(4)				
O16	2,337(4)	O6	2,340(5)				
[P3O₄]		[P4O₄]		[P5O₄]		[P6O₄]	
O8	1,469(5)	O10 (2x)	1,478(4)	O14	1,473(4)	O17	1,470(4)
O9	1,4770(5)	O11 (2x)	1,591(4)	O13	1,477(4)	O16	1,488(5)
O5	1,575(5)			O12	1,584(5)	O15	1,586(5)
O3	1,596(4)			O11	1,594(4)	O12	1,592(4)
[P7O₄]							
O18 (2x)	1,478(5)						
O15 (2x)	1,581(5)						

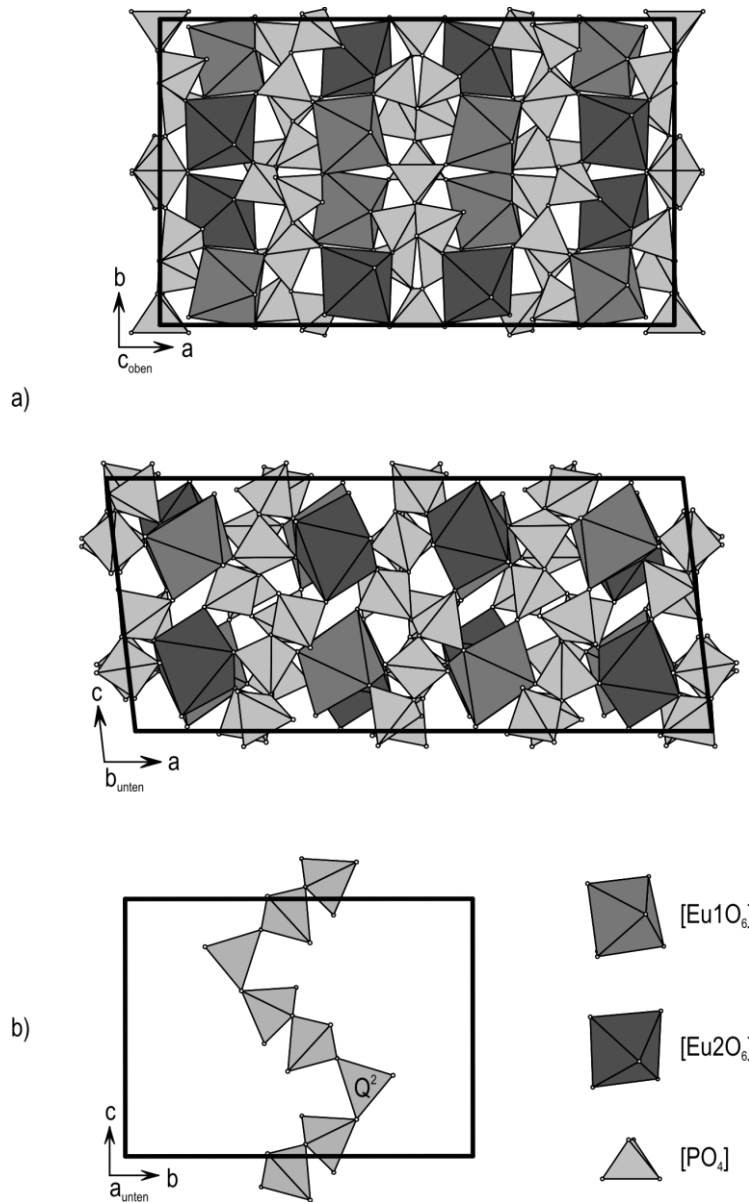


Abbildung 4.10: a) Kristallstruktur von *ht*-Eu^{III}(PO₃)₃ {RG: C2/c (Nr. 15), Z = 16, *a* = 22,9179(6) Å, *b* = 13,5514(3) Å, *c* = 10,1225(3) Å, β = 96,601(1)°}. b) Ausschnitt einer separierten Metaphosphatkette.

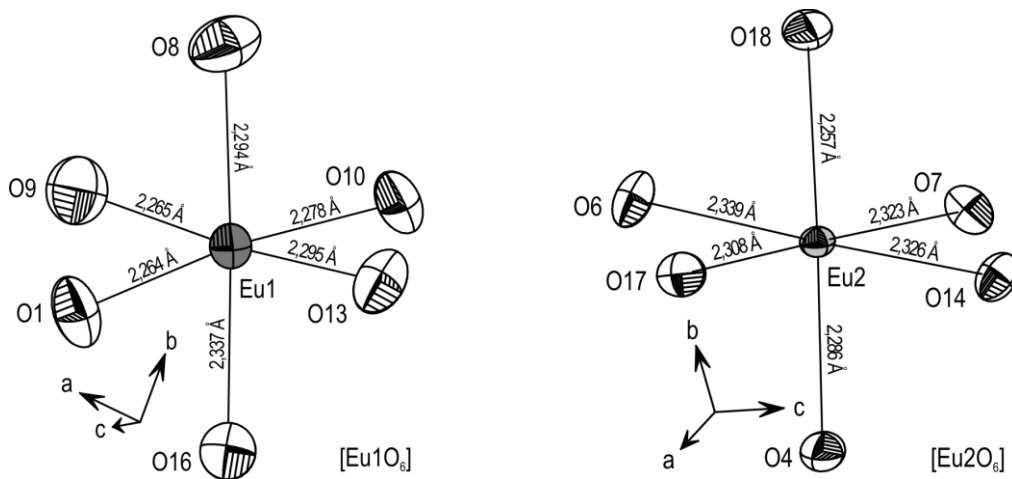


Abbildung 4.11: ORTEP-Darstellung^[613] der Koordinationssphäre um Europium [EuO₆] in *ht*-Eu^{III}(PO₃)₃. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75 % wiedergegeben.

4.5 Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten von Europium(III)-phosphaten

Der kristallographische Kenntnisstand über die Europium(III)-phosphate (s. Tab. 4.14) wurde deutlich erweitert. Einkristalldaten lagen zu Beginn dieser Arbeit lediglich im Falle von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ [19,20] und $\text{Eu}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$ [21,22] vor. Entsprechende Daten sind nun auch für $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ und $ht\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ vorhanden. Die kristallographische Charakterisierung von $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ und $ht\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ erfolgte aus Pulverdaten mit der RIETVELD-Methode. Die Pulveraufnahmen der Oxidphosphate $\text{Eu}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ wurden monoklin indiziert. Zudem ermöglichten die Aufnahmen das Anfertigen von experimentellen Strichdiagrammen (s. Tab. B35 und B36 in Anh. B).

Tabelle 4.14: Zusammenfassung zum kristallographischen Kenntnisstand über die wasserfreien Europium(III)-phosphate (bzw. Europium(III)-oxidphosphate).

Phosphat	Bemerkungen	Referenz
$\text{Eu}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$	kein Strukturmodell; Pulverdiffraktogramm mit großer Ähnlichkeit zu $\text{Gd}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$; monokline Indizierung (nach SERRA <i>et al.</i> [43]) ergab $a = 20,38(3) \text{ \AA}$, $b = 10,88(1) \text{ \AA}$, $c = 14,17(1) \text{ \AA}$, $\beta = 114,92(8)^\circ$. a,b)	[1,38]
$\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$	RG: $C2/m$ (Nr. 12), $Z = 12$, $a = 12,814(1) \text{ \AA}$, $b = 12,927(1) \text{ \AA}$, $c = 12,141(1) \text{ \AA}$, $\beta = 108,424(2)^\circ$; strukturell verwandt mit $\text{Nd}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$; [39] Koordinationspolyeder $[\text{EuO}_n]$ mit $n = 6, 7, 8$. a,c)	[38,43,44]
$\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$	kein Strukturmodell; Pulverdiffraktogramm mit großer Ähnlichkeit zu $\text{Nd}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$; monokline Indizierung (nach SERRA <i>et al.</i> [43]) ergab $a = 20,46(5) \text{ \AA}$, $b = 12,44(1) \text{ \AA}$, $c = 14,92(3) \text{ \AA}$, $\beta = 119,96(18)^\circ$. a,b)	[1,38]
$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$	RG: $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 4$, $a = 6,639(3) \text{ \AA}$, $b = 6,823(3) \text{ \AA}$, $c = 6,318(3) \text{ \AA}$, $\beta = 104,00(4)^\circ$; [20] c) <i>Monazit</i> -Strukturtyp; [26] Koordinationspolyeder $[\text{EuO}_n]$ mit $n = 9$.	[19,20,48]
$\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$	RG: $C222_1$ (Nr. 20), $Z = 4$, $a = 17,503(1) \text{ \AA}$, $b = 7,0879(3) \text{ \AA}$, $c = 8,6383(4) \text{ \AA}$; a,d) isotyp zu $\text{Y}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$; [168] Koordinationspolyeder $[\text{EuO}_n]$ mit $n = 7$; vermutlich metastabil.	[167,572]
$ht\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$	RG: $C2/c$ (Nr. 15), $Z = 16$, $a = 22,918(1) \text{ \AA}$, $b = 13,551(1) \text{ \AA}$, $c = 10,123(1) \text{ \AA}$, $\beta = 96,601(1)^\circ$; a,c) $\text{Gd}(\text{PO}_3)_3$ -Strukturtyp; [140] Koordinationspolyeder $[\text{EuO}_n]$ mit $n = 6$; thermodynamisch stabile Modifikation.	[145,146]
$tt\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$	RG: $C222_1$ (Nr. 20), $Z = 4$, $a = 11,087(1) \text{ \AA}$, $b = 8,4733(4) \text{ \AA}$, $c = 7,2244(3) \text{ \AA}$; a, d) $\text{Nd}(\text{PO}_3)_3$ -Strukturtyp; [136] Koordinationspolyeder $[\text{EuO}_n]$ mit $n = 8$; thermodynamisch metastabile Modifikation.	[137,138]
$ht\text{-Eu}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$	RG: $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$, $a = 8,7491(1) \text{ \AA}$, $b = 8,9327(1) \text{ \AA}$, $c = 12,9768(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90,534(1)^\circ$; c,e) $\text{TbP}_5\text{O}_{14}$ -Strukturtyp; [176] Koordinationspolyeder $[\text{EuO}_n]$ mit $n = 8$.	[21]
$tt\text{-Eu}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$	RG: $C2/c$ (Nr. 15), $Z = 8$, $a = 12,9401(2) \text{ \AA}$, $b = 12,8216(2) \text{ \AA}$, $c = 12,5147(2) \text{ \AA}$, $\beta = 91,351(2)^\circ$; c) $\text{YbP}_5\text{O}_{14}$ -Strukturtyp; [182] Koordinationspolyeder $[\text{EuO}_n]$ mit $n = 8$.	[22]

a) Diese Arbeit. Teile dieser Ergebnisse wurden bereits publiziert. [477,572] b) Pulverdaten (XRPD). c) Einkristalldaten (SXRD). d) RIETVELD-Verfeinerung. e) Einkristalldaten (gemessen bei $T = 145 \text{ K}$) [21]. Bei Raumtemperatur wurden folgende Gitterparameter bestimmt: $a = 8,734(3) \text{ \AA}$, $b = 8,921(5) \text{ \AA}$, $c = 12,936(5) \text{ \AA}$, $\beta = 90,44(2)^\circ$ (α -Quarz als interner Standard, 18 indizierte Reflexe ($5,1^\circ \leq \theta \leq 21,6^\circ$, vgl. Tab. B18 in Anh. B)).

5 Kristallographische Charakterisierung der gemischtvalenten Europiumphosphate

5.1 Kristallstrukturanalyse von Europium(II,III)-orthophosphat $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$

Einkristallmessung. Die Untersuchung dieses Phosphats wurde aufgrund der ausgeprägten Neigung zur Bildung verzwilligter Kristalle erheblich erschwert. Von 20 ausgewählten Individuen (vgl. Kristall in Abb. 5.1) aus mehreren Kristallisationsexperimenten für eine Einkristallstrukturanalyse konnte lediglich in einem einzigen Fall eine Elementarzelle aus dem gemessenen Datensatz bestimmt werden {Kristallsystem: orthorhombisch, $a = 14,298(1) \text{ \AA}$, $b = 42,123(3) \text{ \AA}$, $c = 10,389(1) \text{ \AA}$ }. Alle anderen ausgewählten Kristalle von $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ beugten die Röntgenstrahlung so diffus, dass eine Zellbestimmung nicht möglich war. Bei dem gemessenen Kristall handelte es sich um einen pseudomerohedrischen Vierling. Die Orientierungs- und Überlagerungsmatrizen sind in Anhang A (s. Abb. A28 in Anh. A) beigefügt. Die röntgenographische Messung wurde bei Umgebungsbedingungen an einem κ -CCD Diffraktometer der Firma BRUKER (Modell: *Apex-II*) mit monochromatischer Röntgenstrahlung ($\text{Mo-K}\alpha$) durchgeführt. Dabei wurde der Winkelbereich $2,3^\circ \leq \theta \leq 27,5^\circ$ erfasst. Die Absorptionseffekte wurden während der Datenreduktion empirisch korrigiert.^[503] Die Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturverfeinerung sind in Tab. 5.1 zusammengefasst.

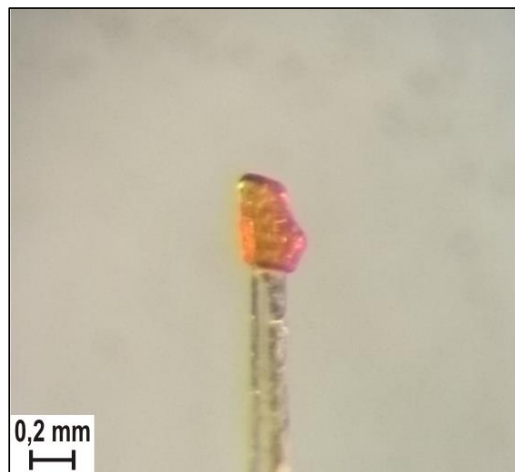


Abbildung 5.1: Ein Kristall des gemischtvalenten Europiumphosphats $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ an einer Quarzglasfadenspitze.

Tabelle 5.1: Eu^{II}₃Eu^{III}(PO₄)₃. Zusammenfassung der Angaben zur Kristallstrukturverfeinerung aus Einkristalldaten.**I. Kristallographische Daten**

Summenformel	Eu ^{II} ₃ Eu ^{III} (PO ₄) ₃
Molare Masse M_r /g·mol ⁻¹	892,77
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>Fdd2</i> (43)
a /Å	14,298(1)
b /Å	42,123(3)
c /Å	10,389(1)
Zellvolumen V /Å ³	6256,9(9)
Z	24
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	24,250
Dichte D_{calc} /g·cm ⁻³	5,686
Farbe	dunkelorange
Kristallmorphologie	Prisma
Kristallabmessungen /mm ³	0,090 × 0,122 × 0,301
$F(000)$	9432

II. Datensammlung

Diffraktometer	κ -CCD (BRUKER Apex-II)
Monochromator	Graphit
Wellenlänge λ /Å	0,71073 (Mo-K α)
Temperatur T /K	298(2)
Winkelbereich θ /°	2,47 ≤ θ ≤ 27,52
Messbereich	0 ≤ h ≤ 18 0 ≤ k ≤ 54 0 ≤ l ≤ 13
Gemessene Reflexe	2842
Unabhängige Reflexe	2842, 2633 [$ F_o > 4\sigma(F_o)$]
Absorptionskorrektur	empirisch ^[503]

III. Strukturverfeinerung

Software	SHELX-97 ^[501] , WINGX ^[502]
Parameter	148
R_{int}	-
R -Werte [$ F_o > 4\sigma(F_o)$] ^{a,b)}	$R_1 = 0,114$ $wR_2 = 0,311$
R -Werte (alle Daten) ^{a,b)}	$R_1 = 0,121$ $wR_2 = 0,319$
Goodness-of-fit ^{c)}	1,052
BASF	pseudomerohedrischer Vierling ^{e)} 0,341 0,303 0,257 0,099
Wichtungsschema ^{d)}	$A = 0,1955$; $B = 5581,30$
$\Delta\rho_{\text{max}}$ /Å ⁻³	7,38 (bei Eu4)
$\Delta\rho_{\text{min}}$ /Å ⁻³	-6,45 (bei Eu4)

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / (\sum |F_o|)$. ^{b)} $wR_2 = [(\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (\sum w(F_o^2)^2)]^{1/2}$. ^{c)} $Goof = [(\sum_{hk} (w(F_o^2 - F_c^2)^2)) / (m-n)]^{1/2}$. ^{d)} $w = [\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P]^{-1}$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$. ^{e)} Orientierungs- und Überlagerungsmatrizen sind Anhang A (Abb. A28) beigelegt.

Raumgruppenbestimmung und Strukturverfeinerung. Auf Grundlage der Intensitätsverteilung und der systematischen Auslöschungen war eine Raumgruppenzuordnung nicht möglich. Da jedoch von einer engen Verwandtschaft zum *Eulytin*-Strukturtyp {RG: $I\bar{4}3d$ (Nr. 220), $a \approx 10,3 \text{ \AA}$ } ausgegangen werden konnte (s. Abb. 1.2), bestand die Hoffnung, über Gruppe-Untergruppe-Beziehungen eine orthorhombische Untergruppe von $I\bar{4}3d$ (Nr. 220) zu finden, die eine Elementarzelle mit den röntgenographisch ermittelten Zellparametern zulässt. Wie Abb. 5.2 zeigt, kamen dafür lediglich die Untergruppen $I2_12_12_1$ (Nr. 24) und $Fdd2$ (Nr. 43) in Frage. Letztendlich konnte eine sehr ähnlich dimensionierte Überstrukturzelle in der Raumgruppe $Fdd2$ (Nr. 43) abgeleitet werden. Der dafür notwendige Symmetrieabstieg ist in Abb. 5.3 als BÄRNIGHAUSEN-Stammbaum [483,514] dargestellt. Der Abstieg von $I\bar{4}3d$ (Nr. 220) nach $Fdd2$ (Nr. 43) erfolgte dabei über die zu $I\bar{4}3d$ translationsgleiche Untergruppe $I\bar{4}2d$ (Nr. 122). Der letzte Schritt bestand in einem isomorphen Übergang vom Index 3 („i3“). Die mathematische Beziehung zwischen der orthorhombischen und der kubischen Zelle ist in Gl. 5.1 dargestellt. Nach der Identifizierung von $Fdd2$ (Nr. 43) als mögliche Raumgruppe von $\text{Eu}^{III}_3\text{Eu}^{III}(\text{PO}_4)_3$ wurde überprüft, wie sich der Symmetrieabstieg auf die Atomlagen von $\text{Bi}^{III}_4(\text{SiO}_4)_3$ (*Eulytin*) auswirkt. Das Ziel hierbei war die Aufstellung eines Startmodells für die Strukturverfeinerung des gemischtvalenten Phosphats. Zu diesem Zweck dienten die Programme WYCKPOS,^[511] WYCKSPLIT^[512] und TRANSTRU, die allesamt auf dem BILBAO CRYSTALLOGRAPHIC SERVER^[513] zugänglich waren. Das Ergebnis ist in Abb. 5.4 dargestellt. Der Symmetrieabstieg führte zu einem Überstruktur-

$$(\bar{a}_{\text{ortho}}, \bar{b}_{\text{ortho}}, \bar{c}_{\text{ortho}}) = (a_{\text{kub}}, b_{\text{kub}}, c_{\text{kub}}) \cdot \begin{pmatrix} 1 & 3 & 0 \\ \bar{1} & 3 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

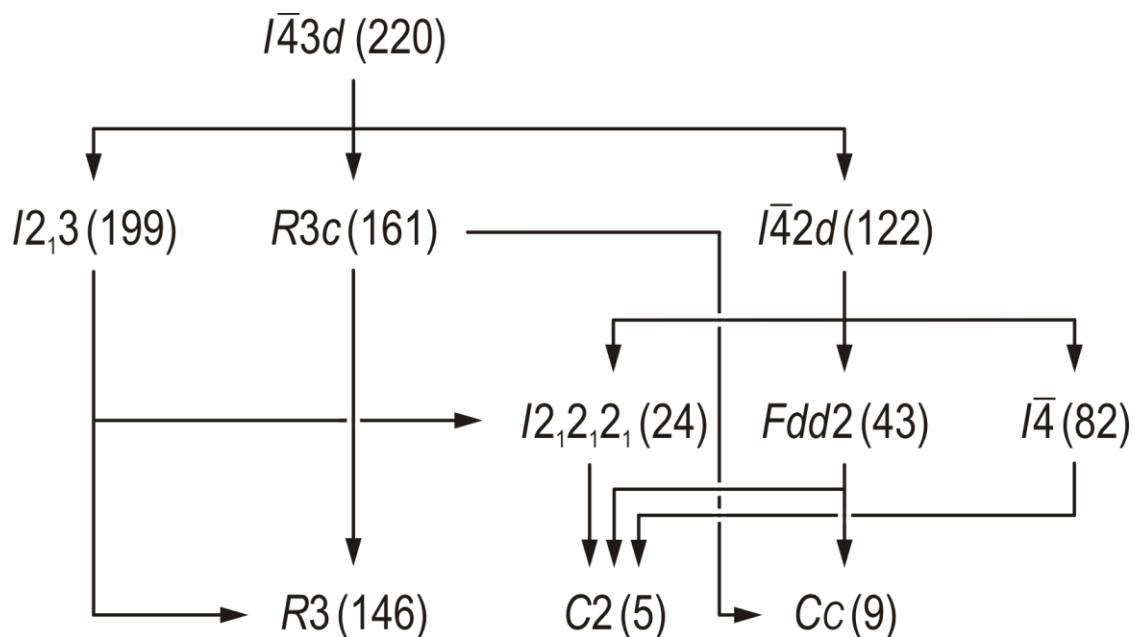


Abbildung 5.2: Translationsgleiche Untergruppen der Raumgruppe $I\bar{4}3d$ (Nr. 220) (in Anlehnung an *International Tables for Crystallography*, Band A1).^[514]

modell mit sechs Europiumlagen, fünf Phosphorlagen und 18 Sauerstofflagen. Das Modell erlaubte die Berechnung einer Strichsimulation, die das Pulverdiffraktogramm von $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ bereits erstaunlich gut wiedergab (s. Abb. 5.5). Das Modell wurde daraufhin in das Programm WINGX^[502] importiert und mittels SHELX-97^[501] gegen den Datensatz aus der Einkristallmessung verfeinert. Hierbei traten mehrere Probleme auf. So führte die anisotrope Verfeinerung der Phosphor- und Sauerstofflagen größtenteils zu negativen Auslenkungsparametern. Vereinzelt wurden scheibenförmige Auslenkungsellipsoide beobachtet. Aus diesem Grund wurden lediglich die Europiumlagen anisotrop verfeinert (s. Tab. B5 in Anh. B).

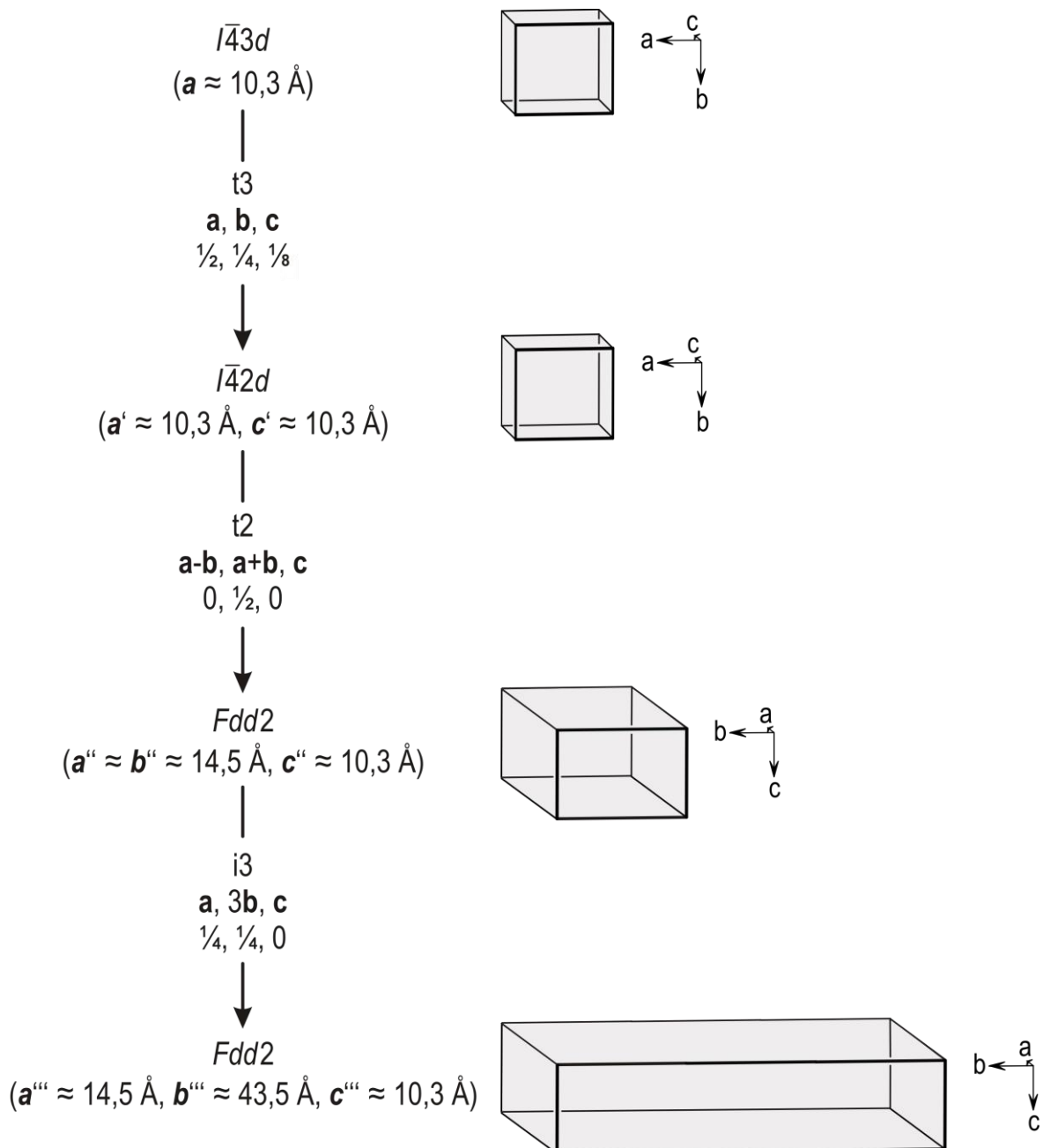


Abbildung 5.3: Ableitung einer Überstrukturzelle von $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ unter Berücksichtigung der Gruppe-Untergruppe-Beziehung^[483,510,513,514] (BÄRNIGHAUSEN-Stammbaum) zwischen den Raumgruppen $I43d$ (Nr. 220) und $Fdd2$ (Nr. 43).

Des Weiteren resultierten aus der ersten Verfeinerungsstufe stark verzerrte Phosphatgruppen mit Abständen $d(\text{P}-\text{O})$ im Bereich zwischen 1,3 und 1,7 Å. Zur Verringerung dieser kristallchemisch nicht begründbaren Verzerrungen wurden in den folgenden Verfeinerungsschritten Abstandseinschränkungen $d(\text{P}-\text{O}) = 1,53(3)$ Å für die besonders stark betroffenen Phosphatgruppen $[\text{P}(1,2,3)\text{O}_4]$ eingeführt. Hierzu wurde der Befehl „DFIX 1.53 0.03 Px Oy“ verwendet. Als Referenz hinsichtlich der Abstände $d(\text{P}-\text{O})$ diente

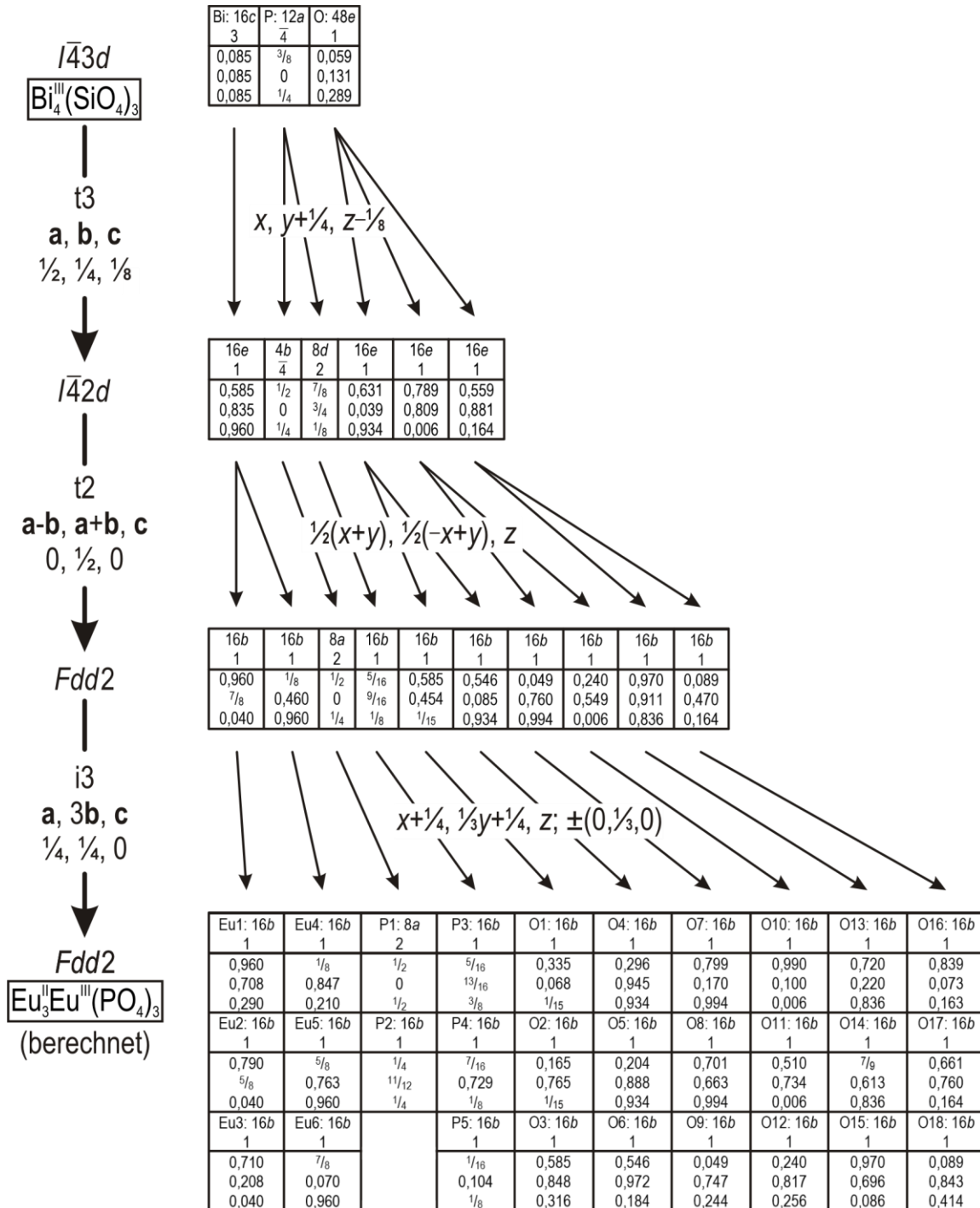


Abbildung 5.4: Ableitung eines Überstrukturmodells für $\text{Eu}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ unter Berücksichtigung der Gruppe-Untergruppe-Beziehungen zwischen den Raumgruppen $I\bar{4}3d$ (Nr. 220) und $Fdd2$ (Nr. 43). Als Startwerte wurden die Atomkoordinaten von *Eulytin* $\{\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3, \text{RG: } I\bar{4}3d \text{ (Nr. 220), } a = 10,2867(5) \text{ \AA, } Z = 4\}$ [127] verwendet.

$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ $\{1,525(6) \text{ \AA} \leq d(\text{P-O}) \leq 1,536(7) \text{ \AA}\}$.^[20] Letztendlich wurden nur mäßige R -Werte ($R_1=0,114$ und $wR_2=0,311$) erreicht. Nichtsdestotrotz erlaubte das verfeinerte Kristallstrukturmodell (s. Tab. 5.2) die Berechnung einer Strichsimulation, die das Pulverdiffraktogramm von $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ auch im Detail wiedergibt (s. Abb. 5.5). Die Gitterkonstanten von $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ wurden zusätzlich mit Hilfe einer indizierten Guinieraufnahme verfeinert (α -Quarz als interner Standard, 32 indizierte Reflexe ($10,5^\circ \leq \theta \leq 23,3^\circ$), $a = 14,283(5) \text{ \AA}$, $b = 42,067(2) \text{ \AA}$, $c = 10,383(1) \text{ \AA}$ (s. Tab. B13 in Anh. B)). Es zeigte sich eine gute Übereinstimmung mit den Werten aus der Einkristallmessung ($a = 14,298(1) \text{ \AA}$, $b = 42,123(3) \text{ \AA}$, $c = 10,389(1) \text{ \AA}$). Über die Methode der Bindungswertsummen^[515] wurde der Versuch unternommen, Eu^{2+} und Eu^{3+} bestimmten Atomlagen zuzuordnen. Dieser Versuch scheiterte daran, dass die für Europium (Eu1 bis Eu6) berechneten Valenzsummen zu niedrig waren ($1,5 < \text{VS} < 2,5$). Das Scheitern war vermutlich eine Folge der geometrischen Einschränkungen (s. Abstände $d_{\text{fix}}(\text{P-O})$) bei der Verfeinerung, da diese ebenfalls Auswirkungen auf die Abstände $d(\text{Eu-O})$ hatten. Zur Kontrolle wurde die Methode auf $\text{Eu}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$ ^[21] angewendet. Hierbei konnte mit $\text{VS} = 3,16$ ein Wert erhalten werden, der die Oxidationsstufe +3 für Europium im Ultraphosphat bestätigte.

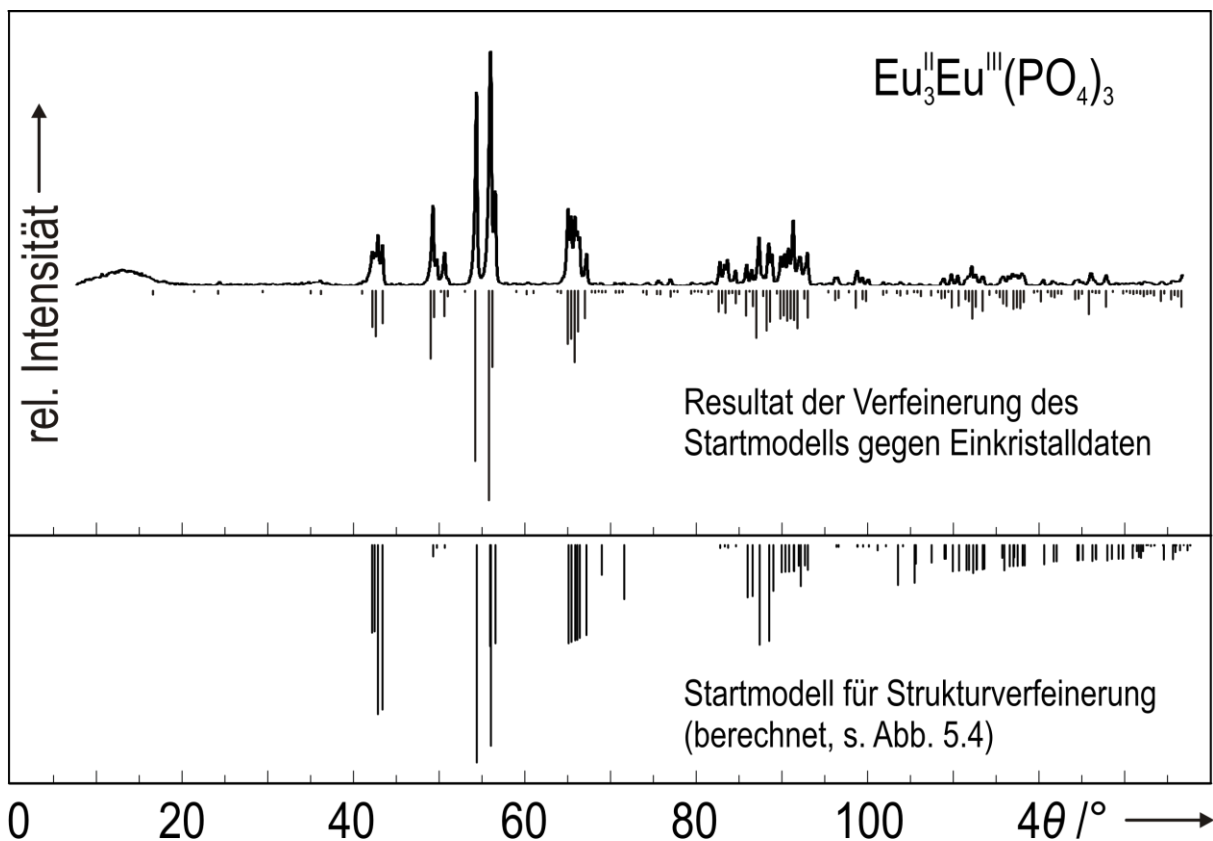


Abbildung 5.5: Vergleich des Pulverdiffraktogramms von $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ mit dem Strichdiagramm, das auf Grundlage des abgeleiteten Überstrukturmodells berechnet wurde (vgl. Abb. 5.4). Für die Berechnung wurden die Gitterparameter aus der Einkristallmessung verwendet (s. Tab. 5.1).

Tabelle 5.2: Atomkoordinaten (mit Standardabweichung), isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren (s.o.f.: site occupation factor) von $\text{Eu}^{II}_3\text{Eu}^{III}(\text{PO}_4)_3$.

Atom	Punktlage	x	y	z	s.o.f.	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ ^{a)}
Eu1	16b	0,1324(4)	0,0586(1)	0,2225(7)	1	0,046(2)
Eu2	16b	0,3812(3)	0,1047(1)	0,2140(4)	1	0,0144(8)
Eu3	16b	0,1315(2)	-0,0164(1)	0,4810(4)	1	0,0142(9)
Eu4	16b	0,0494(3)	0,0438(1)	-0,1366(9)	1	0,055(2)
Eu5	16b	-0,0752(3)	0,1210(1)	0,3594(4)	1	0,0180(8)
Eu6	16b	0,3147(3)	0,04575(8)	0,6069(4)	1	0,0130(8)
P1	16b	0,056(2)	0,0646(6)	0,541(3)	1	0,031(5)
P2	16b	0,491(1)	0,1706(5)	0,178(2)	1	0,021(4)
P3	16b	0,320(1)	0,0196(4)	0,296(2)	1	0,008(3)
P4	16b	0,445(1)	0,1087(5)	0,549(2)	1	0,016(4)
P5	8a	0	0	0,169(3)	1	0,012(5)
O1	16b	0,025(4)	0,0310(9)	0,571(6)	1	0,02(1)
O2	16b	-0,002(6)	0,094(2)	0,56(1)	1	0,08(3)
O3	16b	0,158(2)	0,071(1)	0,578(4)	1	0,002(8)
O4	16b	0,039(9)	0,072(3)	0,398(5)	1	0,10(4)
O5	16b	0,415(5)	0,159(2)	0,086(8)	1	0,06(2)
O6	16b	0,568(2)	0,1867(9)	0,100(4)	1	0,003(8)
O7	16b	0,449(4)	0,200(1)	0,242(6)	1	0,02(1)
O8	16b	0,522(4)	0,144(1)	0,265(6)	1	0,03(1)
O9	16b	0,410(3)	0,010(1)	0,366(5)	1	0,02(1)
O10	16b	0,239(2)	0,0231(9)	0,393(3)	1	0,000(8)
O11	16b	0,338(9)	0,048(2)	0,21(1)	1	0,09(4)
O12	16b	0,295(4)	-0,007(1)	0,200(5)	1	0,02(1)
O13	16b	-0,061(5)	0,089(2)	-0,072(8)	1	0,04(2)
O14	16b	0,535(5)	0,099(2)	0,602(9)	1	0,05(2)
O15	16b	0,609(4)	0,143(1)	-0,107(5)	1	0,01(1)
O16	16b	0,472(3)	0,143(1)	0,516(5)	1	0,01(1)
O17	16b	0,010(3)	0,032(1)	0,096(5)	1	0,01(1)
O18	16b	-0,092(4)	0,0004(13)	0,244(6)	1	0,02(1)

^{a)} $U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j$.

Kristallstrukturbeschreibung. Wie bereits durch ENGEL *et al.* [87] vermutet, kristallisiert das gemischtvalente Europiumphosphat in einer deformierten Variante der *Eulytin*-Struktur. Diese Struktur wurde bereits in der Einleitung vorgestellt (s. Abb. 1.6). Die aus der Einkristallmessung erhaltenen Gitterparameter belegen für $\text{Eu}^{II}_3\text{Eu}^{III}(\text{PO}_4)_3$ eine Überstruktur mit versechsfachtem Zellinhalt ($Z = 24$, s. Abb. 5.6) gegenüber der kubischen Elementarzelle von *Eulytin* ($Z = 4$). Während die Bismutatome in der kubischen Struktur lediglich durch sechs Sauerstoffatome koordiniert werden, weist Europium im gemischtvalenten Phosphat auch Koordinationspolyeder mit sieben oder acht Ligandenatomen auf (s. Abb. 5.7). Die Polyeder

[BiO₆] und [EuO_n] ($n = 6, 7, 8$) werden in den jeweiligen Strukturen zu sehr ähnlichen dreidimensionalen Netzwerken verknüpft. In diesen liegen die komplexen Anionen isoliert voneinander vor. Der Unterschied liegt in der gegenseitigen Verknüpfung der jeweiligen Polyeder. Ein Vergleich ist in den Abbildungen 5.8 und 5.9 zu sehen. Im gemischtvalenten Europiumphosphat sind die Polyeder sowohl über Ecken als auch über Kanten verknüpft. Im *Eulytin* (Bi^{III}₄(SiO₄)₃) tritt ausschließlich Kantenverknüpfung auf. Die Anionen-Untergitter werden in Abb. 5.10 verglichen. Ausgewählte interatomare Abstände sind in Tab. 5.3 zu finden. Auffällig waren dabei die relativ hohen Standardabweichungen. Der mittlere Abstand $\bar{d}(\text{Eu}-\text{O})$ innerhalb der Koordinationspolyeder [EuO_n] ($n = 6, 7, 8$) beträgt 2,59(6) Å. Der kleinste Abstand besteht zwischen Eu1 und O4 ($d = 2,33(9)$ Å). Innerhalb der Phosphatgruppen liegen die Abstände $d(\text{P}-\text{O})$ im Bereich zwischen 1,50(8) und 1,57(6) Å.

Tabelle 5.3: Eu^{II}₃Eu^{III}(PO₄)₃. Ausgewählte interatomare Abstände [Å] (mit Standardabweichung).

[Eu1O₇]		[Eu2O₈]		[Eu3O₈]	
O4	2,329(90)	O16	2,341(44)	O10	2,442(34)
O16	2,431(49)	O2	2,345(99)	O1	2,502(57)
O17	2,463(48)	O11	2,451(80)	O6	2,506(38)
O14	2,523(81)	O13	2,457(82)	O18	2,614(62)
O18	2,563(55)	O8	2,592(61)	O1	2,679(48)
O7	2,602(62)	O8	2,649(55)	O12	2,697(52)
O10	2,775(33)	O5	2,689(84)	O11	2,760(99)
		O14	2,790(82)	O7	2,811(55)
[Eu4O₆]		[Eu5O₈]		[Eu6O₇]	
O9	2,359(50)	O3	2,464(42)	O12	2,453(50)
O9	2,437(46)	O15	2,507(53)	O3	2,504(32)
O17	2,532(52)	O2	2,59(10)	O6	2,632(41)
O7	2,536(59)	O4	2,66(13)	O10	2,649(32)
O13	2,579(77)	O8	2,786(59)	O15	2,683(51)
O5	2,602(79)	O15	2,814(57)	O18	2,731(58)
		O5	2,850(83)	O17	2,856(43)
		O6	2,872(36)		
[P1O₄]		[P2O₄]		[P3O₄]	
O1	1,515(48)	O5	1,527(80)	O9	1,522(48)
O2	1,522(78)	O6	1,526(40)	O10	1,546(34)
O3	1,534(38)	O7	1,525(56)	O11	1,534(90)
O4	1,537(67)	O8	1,519(59)	O12	1,553(50)
[P4O₄]		[P5O₄]			
O13	1,497(85)	O17 (2x)	1,546(53)		
O14	1,460(78)	O18 (2x)	1,529(61)		
O15	1,572(59)				
O16	1,554(54)				

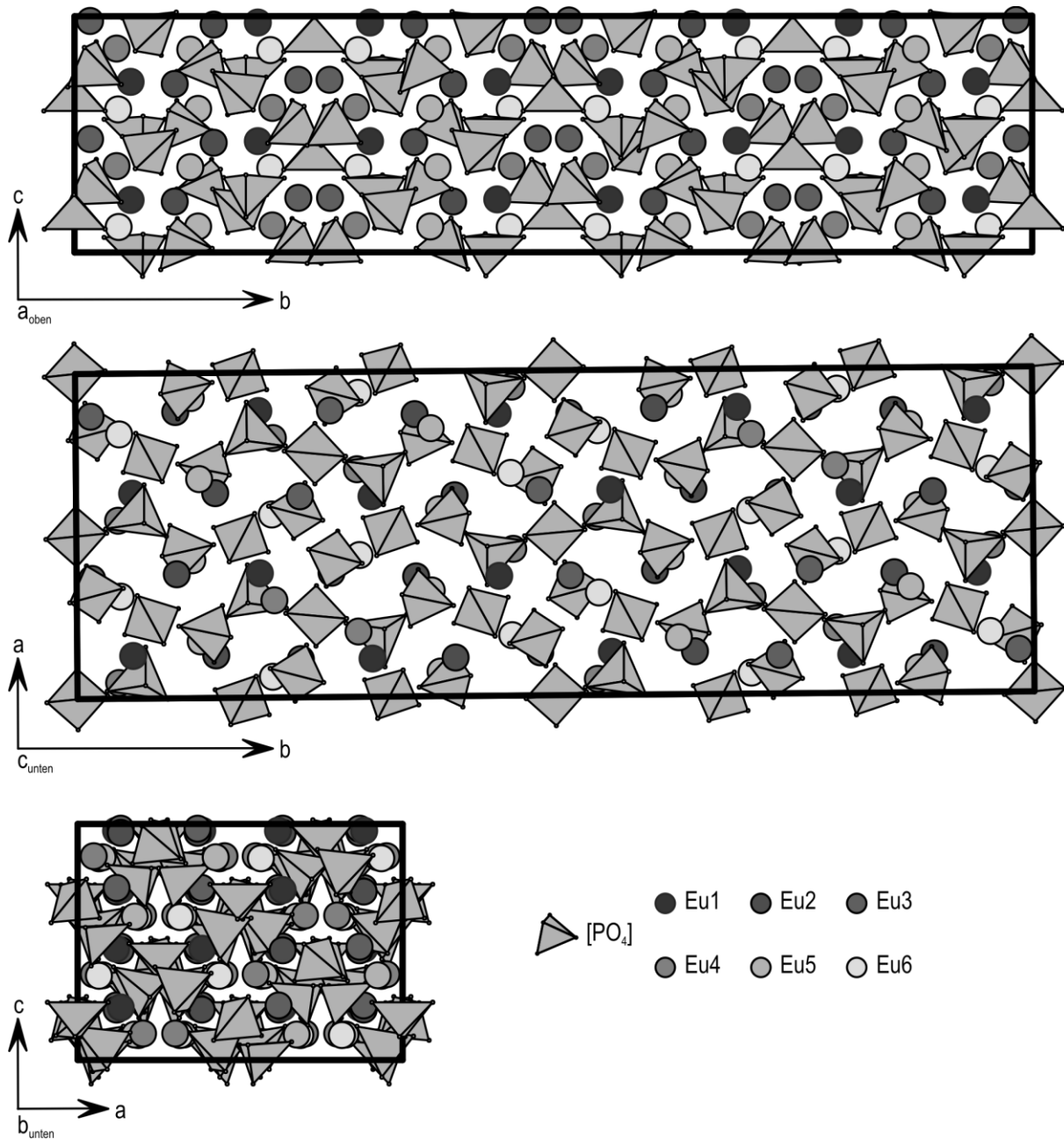


Abbildung 5.6: Kristallstruktur von $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ {RG: $Fdd2$ (Nr. 43), $Z = 24$, $a = 14,298(1) \text{ \AA}$, $b = 42,123(3) \text{ \AA}$, $c = 10,3887(9) \text{ \AA}$ }.

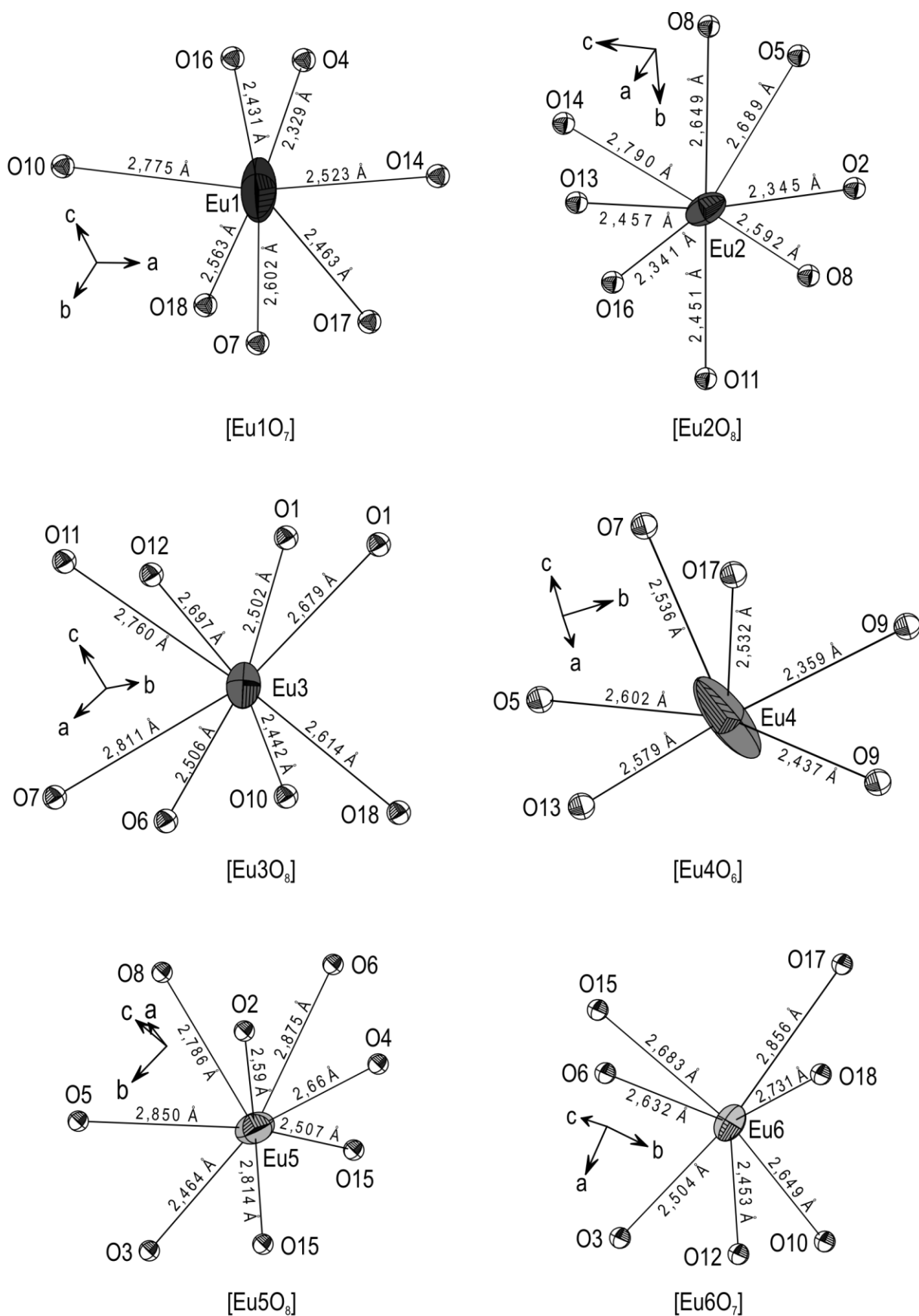


Abbildung 5.7: ORTEP-Darstellung ^[613] der Koordinationssphäre um Europium $[\text{EuO}_n]$ ($n = 6, 7, 8$) in der Struktur von $\text{Eu}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75 % wiedergegeben. Sauerstoffatome sind als Kugeln mit einem Radius von 0,15 Å dargestellt.

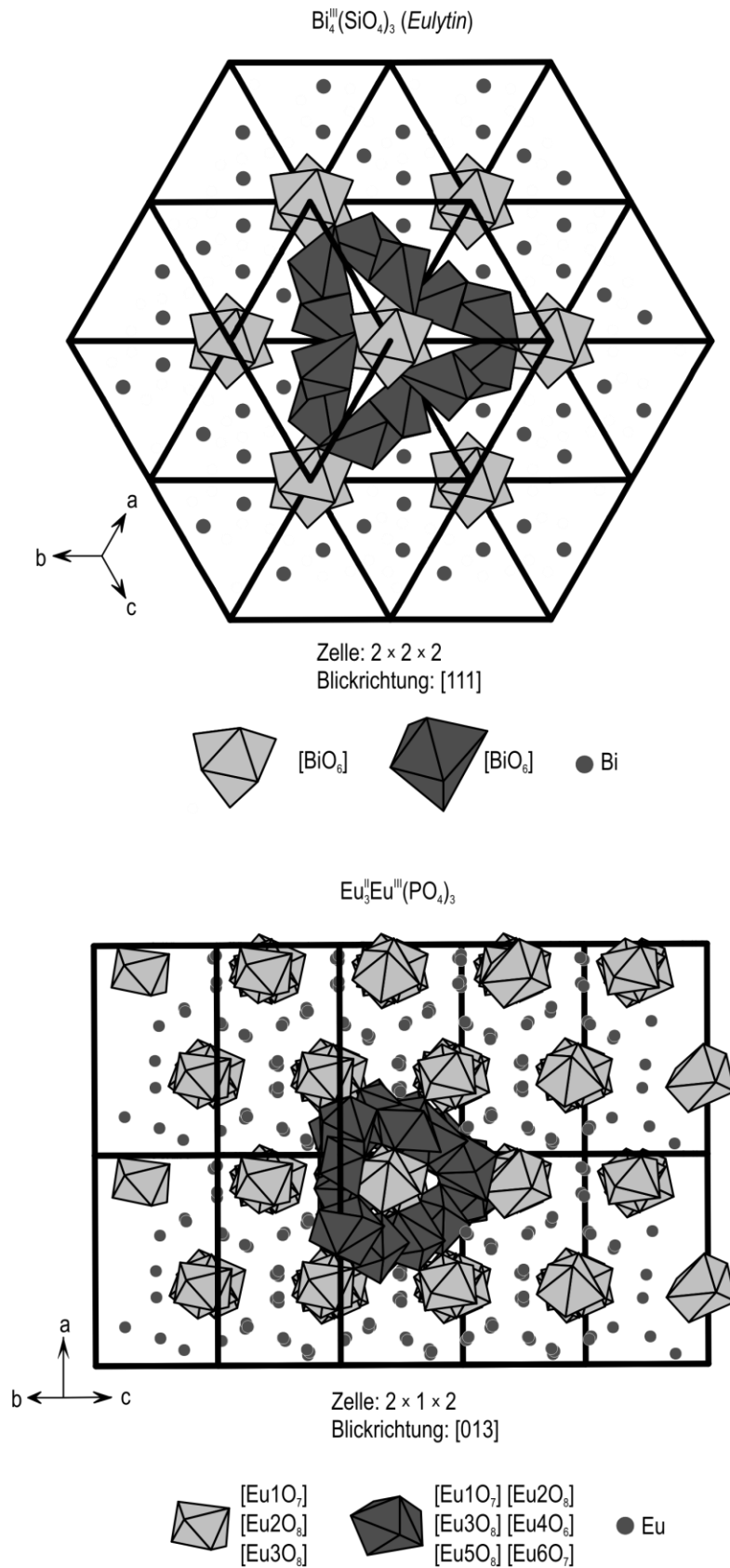


Abbildung 5.8: Vergleich der Kristallstrukturen von $\text{Bi}_2^{\text{III}}(\text{SiO}_4)_3$ {*Eulytin*, RG: $\bar{1}4\bar{3}d$ (Nr. 220)} und $\text{Eu}_3^{\text{II}}\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (deformierte Variante des *Eulytin*-Strukturtyps). Die komplexen Anionen (s. Abb. 5.10) sind in dieser Darstellung ausgeblendet. In der Strukturabbildung von $\text{Bi}_2^{\text{III}}(\text{SiO}_4)_3$ sind die auf den dreizähligen Symmetrieachsen liegenden Polyeder $[\text{BiO}_6]$ in einem helleren Grauton dargestellt (vgl. Abb. 5.9). Die analoge Darstellungsweise für $\text{Eu}_3^{\text{II}}\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ erlaubt den Vergleich zwischen beiden Strukturen. In der verzerrten Struktur sind die hellgrauen Polyeder entlang $[013]$ zu unendlichen Ketten verknüpft.

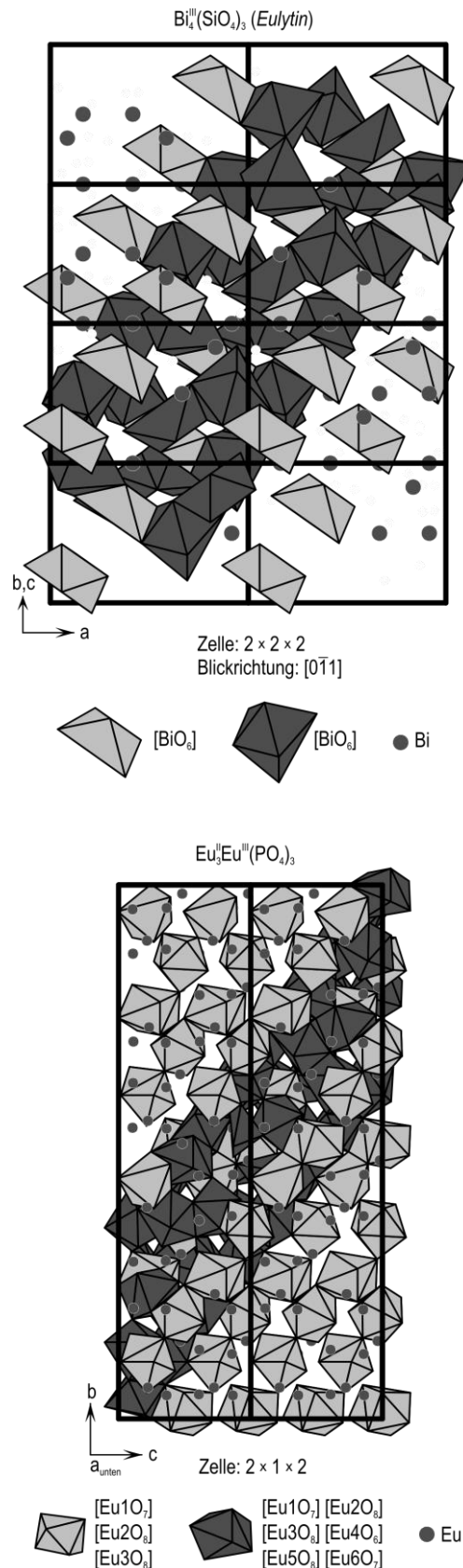


Abbildung 5.9: Vergleich der Kristallstrukturen von $\text{Bi}^{\text{III}}_4(\text{SiO}_4)_3$ {*Eulytin*, RG: $\bar{I}43d$ (Nr. 220)} und $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (deformierte Variante des *Eulytin*-Strukturtyps). Die komplexen Anionen (s. Abb. 5.10) sind in dieser Darstellung ausgeblendet. In der Strukturabbildung von $\text{Bi}^{\text{III}}_4(\text{SiO}_4)_3$ sind die auf den dreizähligen Symmetrieachsen liegenden Polyeder $[\text{BiO}_6]$ in einem helleren Grauton dargestellt (vgl. Abb. 5.8). Die analoge Darstellungsweise für $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ erlaubt den Vergleich zwischen beiden Strukturen. In der verzerrten Struktur sind die hellgrauen Polyeder entlang $[013]$ zu unendlichen Ketten verknüpft.

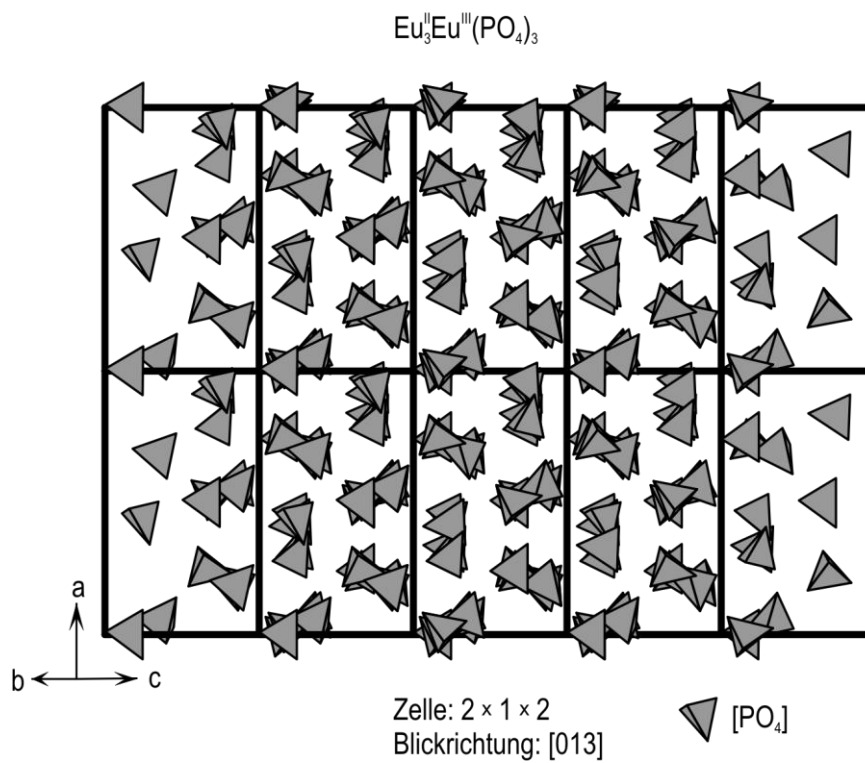
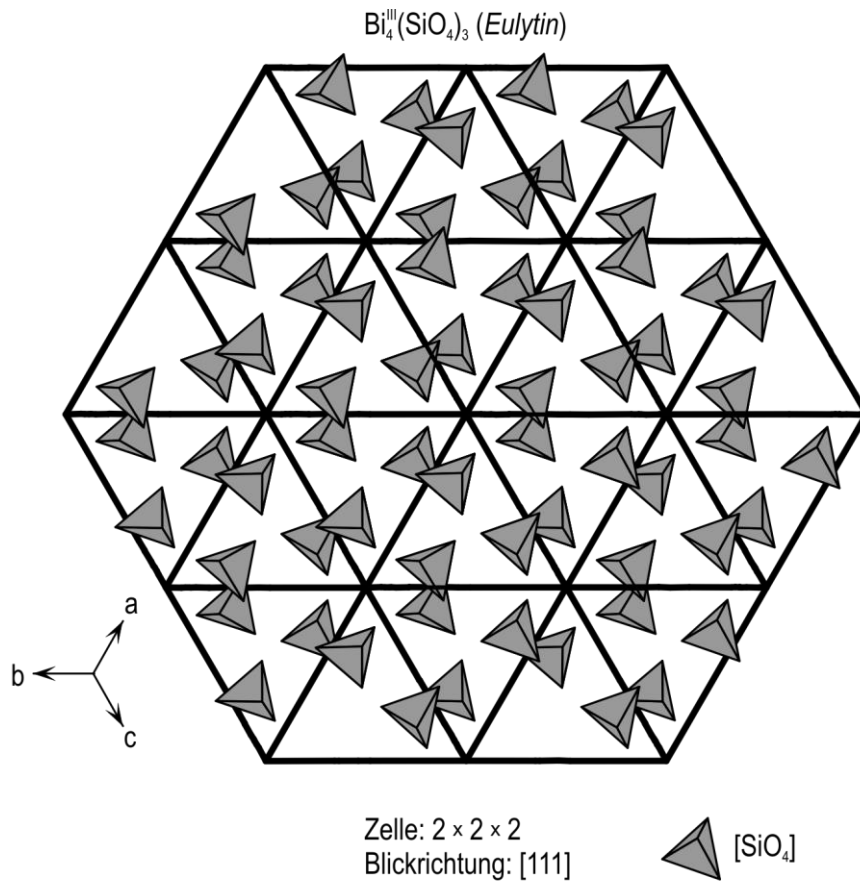


Abbildung 5.10: Vergleich der Anordnungen der komplexen Anionen in $\text{Bi}^{\text{III}}_4(\text{SiO}_4)_3$ (*Eulytin*) und $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (deformierte Variante vom *Eulytin*-Strukturtyp). Die Metallatome sind in diese Darstellung ausgeblendet.

5.2 Kristallstrukturanalyse von Europium(II,III)-oxidphosphat “Eu^{II}_{10-x}Eu^{III}_x(PO₄)₆O_{1+x/2}”

Einkristallmessung. Ein geeigneter Kristall wurde unter dem Lichtmikroskop ausgewählt und auf einen Glasfaden geklebt. Die Einkristallmessung wurde bei Umgebungsbedingungen an einem κ -CCD Diffraktometer der Firma ENRAF-NONIUS (Modell: FR590) mit monochromatischer Röntgenstrahlung (Mo-K α) durchgeführt. Dabei wurde der Winkelbereich $3,7^\circ \leq \theta \leq 34,9^\circ$ erfasst. Die Absorptionseffekte wurden während der Datenreduktion empirisch korrigiert.^[516] Die Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturverfeinerung sind in Tab. 5.5 zusammengefasst.

Strukturverfeinerung. Das Kristallsystem und die Raumgruppe { $P6_3/m$ (Nr. 176)} wurden auf Grundlage der Intensitätsverteilung und der systematischen Auslöschungen bestimmt. Die Gitterparameter belegen für “Eu^{II}_{10-x}Eu^{III}_x(PO₄)₆O_{1+x/2}” mit $a = 9,6773(4)$ Å und $c = 7,1694(3)$ Å eine etwas kleinere Elementarzelle im Vergleich zu Strontiumoxidphosphat Sr^{II}₁₀(PO₄)₆O^[482] { $a = 9,750(4)$ Å, $c = 7,278(3)$ Å}. Die Punktlagen der Europium- und Phosphoratome wurden über „Direkte Methoden“ mit SHELXS^[508] abgeleitet. Basierend darauf erfolgte die Lokalisierung der Sauerstofflagen über sukzessive Δ -Fouriersynthesen mit dem Programm SHELX-97^[501] (WINGX-Softwarepaket^[502]). Insgesamt enthält das verfeinerte Kristallstrukturmodell zwei Europium-, eine Phosphor- und vier Sauerstofflagen (s. Tab. 5.4). Die anisotrope Verfeinerung der Sauerstofflage O4 (0,0,z) resultierte bei Positionierung auf die WYCKOFF-Lage 2b (0,0,0) sowohl in sehr großen als auch stark anisotropen Auslenkungsellipsoiden (s. Abb. 5.11). Diese Beobachtung führte zunächst zu der Annahme, dass es sich eine modulierte Struktur handeln könnte. In den berechneten Precessionaufnahmen sind entlang der Zonenachse [001] jedoch keine Hinweise dafür zu finden (s. Abb. 5.12). Das legte den Schluss nahe, dass entlang der c-Achse eine rein zufällige Verteilung vorherrscht, wie im Falle des Strontiumoxidphosphats Sr^{II}₁₀(PO₄)₆O.^[482] Letztendlich wurde die Atomlage isotrop mit einem Besetzungsfaktor von 0,875 verfeinert. Dieser Wert wurde auf Grundlage der beobachteten Gleichgewichtsbeziehungen des Phosphats gewählt und führt zur Zusammensetzung “Eu^{II}_{8,5}Eu^{III}_{1,5}(PO₄)₆O_{1,75}” (s. Abschn. 2.2 und Abb. 2.2). Unter Berücksichtigung der anisotropen Auslenkungsparameter

Tabelle 5.4: Atomkoordinaten (mit Standardabweichung), isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren (s.o.f.: site occupation factor) von “Eu^{II}_{10-x}Eu^{III}_x(PO₄)₆O_{1+x/2}” ($x \approx 1,5$).

Atom	Punktlage	x	y	z	s.o.f.	U_{eq} / Å ² a)
Eu1	4f	0,3333	0,6667	0,0015(1)	1	0,0214(3)
Eu2	6h	0,2486(1)	0,2352(1)	0,25	1	0,0126(3)
P1	6h	0,3978(4)	0,3681(4)	-0,25	1	0,0105(6)
O1	6h	0,326(2)	0,475(1)	-0,25	1	0,019(2)
O2	6h	0,583(1)	0,470(1)	-0,25	1	0,026(3)
O3	12i	0,345(1)	0,259(1)	-0,422(1)	1	0,022(2)
O4	2b	0	0	0	0,875	0,13(3)

a) $U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$.

ter der übrigen Atomlagen (s. Tab. B6 in Anh. B) konnten trotz der Unkenntnis des genauen Sauerstoffgehalts akzeptable R -Werte erreicht werden ($R_1 = 0,052$ und $wR_2 = 0,158$).

Tabelle 5.5: Zusammenfassung der Angaben zur Kristallstrukturverfeinerung von "Eu^{II}_{10-x}Eu^{III}_x(PO₄)₆O_{1+x/2}" ($x \approx 1,5$) aus Einkristalldaten.

I. Kristallographische Daten	
Summenformel	Eu ^{II} _{8,5} Eu ^{III} _{1,5} (PO ₄) ₆ O _{1,75}
Molare Masse M_r /g·mol ⁻¹	2117,47 ($x = 1,5$)
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe (Nr.)	$P6_3/m$ (176)
a /Å	9,6773(4)
c /Å	7,1694(3)
Zellvolumen V /Å ³	581,46(4)
Z	1
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	27,052
Dichte D_{calc} /g·cm ⁻³	5,97
Farbe	dunkelorange
Kristallmorphologie	unregelmäßig
Kristallabmessungen /mm ³	0,042 × 0,016 × 0,016
$F(000)$	926
II. Datensammlung	
Diffraktometer	κ -CCD (ENRAF-NONIUS FR590)
Monochromator	Graphit
Wellenlänge λ /Å	0,71073 (Mo-K α)
Temperatur T /K	298(2)
Winkelbereich θ /°	$3,74 \leq \theta \leq 34,93$
Messbereich	$-15 \leq h \leq 15$ $-12 \leq k \leq 12$ $-11 \leq l \leq 11$
Gemessene Reflexe	3405
Unabhängige Reflexe	912, 695 [$ F_o > 4\sigma(F_o)$]
Absorptionskorrektur	empirisch ^[516]
III. Strukturverfeinerung	
Software	SHELX-97, ^[501] WINGX ^[502]
Parameter	39
R_{int}	0,052
R -Werte [$ F_o > 4\sigma(F_o)$] ^{a,b)}	$R_1 = 0,052$ $wR_2 = 0,158$
R -Werte (alle Daten) ^{a,b)}	$R_1 = 0,069$ $wR_2 = 0,168$
Goodness-of-fit ^{c)}	1,106
Wichtungsschema ^{d)}	$A = 0,1033$; $B = 6,2359$
$\Delta\rho_{\text{max}}$ /Å ⁻³	7,53 (bei O4)
$\Delta\rho_{\text{min}}$ /Å ⁻³	-6,13 (bei Eu1)

^{a)} $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / (\sum |F_o|)$. ^{b)} $wR_2 = [(\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (\sum w(F_o^2)^2)]^{1/2}$. ^{c)} $Goof = [(\sum_{hkl} (w(F_o^2 - F_c^2)^2)) / (m-n)]^{1/2}$. ^{d)} $w = [\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P]^{-1}$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$.

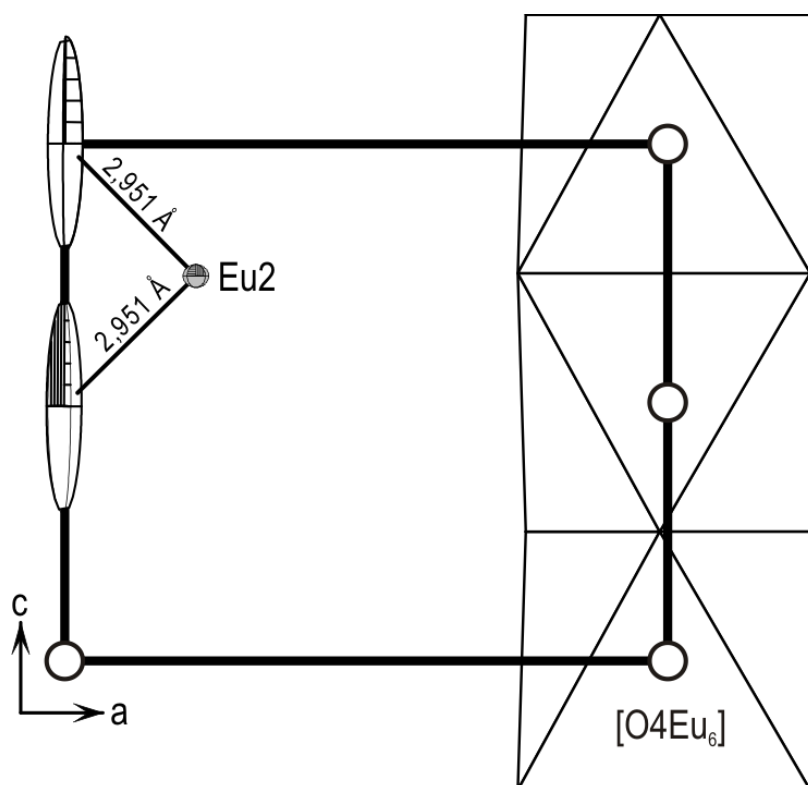


Abbildung 5.11: Verfeinerte Lagen $[(0,0,0), \text{s.o.f.} \approx 0,875]$ der Sauerstoffatome O4 (\circ) in den flächenverknüpften Polyedern $[(\text{O}4)\text{Eu}_6]$ entlang der kristallographischen c -Achse von $“\text{Eu}^{\text{II}}_{10-x}\text{Eu}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}”$ ($x \approx 1,5$). Die aus der anisotropen Verfeinerung erhaltenen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % wiedergegeben.

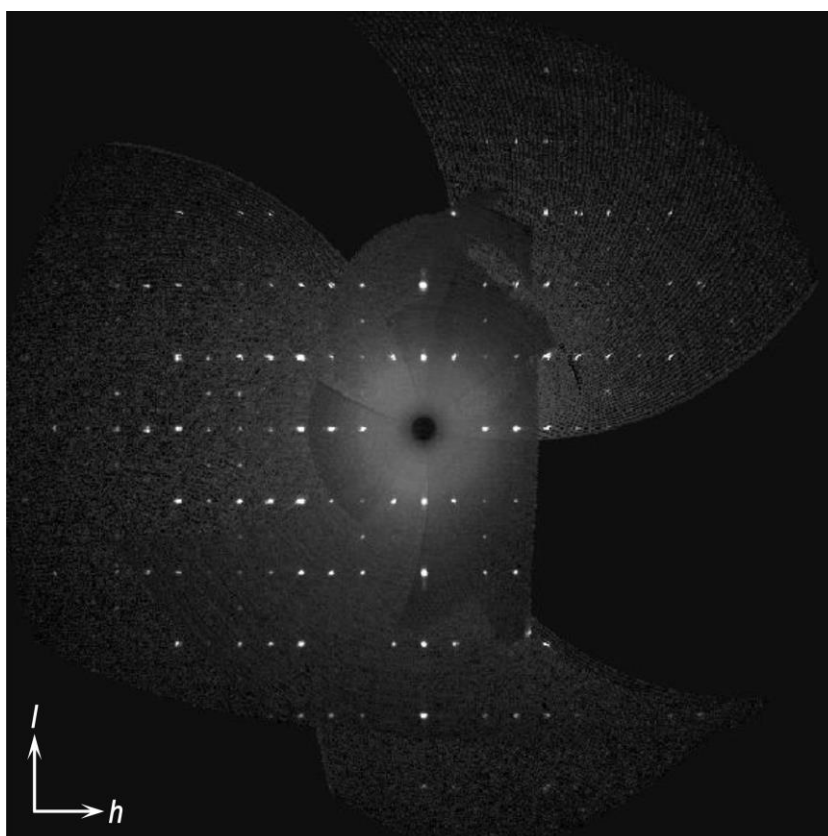


Abbildung 5.12: $“\text{Eu}^{\text{II}}_{10-x}\text{Eu}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}”$ ($x \approx 1,5$). Simulierte Precessionaufnahme der $h0l$ -Schicht aus den experimentellen Beugungsdaten.

Kristallstrukturbeschreibung. Das Europium(II,III)-oxidphosphat "Eu^{II}_{10-x}Eu^{III}_x(PO₄)₆O_{1+x/2}" ($x \approx 1,5$) kristallisiert wie Eu^{II}₁₀(PO₄)₆X₂ ($X = \text{OH, F, Cl}$),^[14,54,518,519] M^{II}₁₀(PO₄)₆X₂ ($M = \text{Ca, Sr, Pb, Ba}$; $X = 1/2 \text{ O, OH, F, Cl, Br}$),^[481,482,520-547] Pb^{II}₁₀(PO₄)₆l₂,^[522] Sr^{II}_{9,97}Eu^{II}_{0,03}(PO₄)₆O,^[554] Sr^{II}_{9,98}Eu^{II}_{0,02}(PO₄)₆X₂ ($X = \text{F, Cl, Br}$),^[555-559] oder M^{II}_{9,98}Eu^{II}_{0,02}(PO₄)₆Cl₂ ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$)^[555,556] im *Apatit*-Strukturtyp^[480] (s. Abb. 5.13). Der Einbau von dreiwertigen Kationen ist möglich, weil dieser Strukturtyp eine große Flexibilität hinsichtlich des Oxidgehalts aufweist. Hierfür ist die Sauerstofflage O4 (0,0,z) verantwortlich, deren Besetzungsfaktor variabel ist. So ist mit Pb^{II}₉(PO₄)₆^[560] sogar ein Vertreter bekannt, bei dem diese Lage gänzlich unbesetzt ist. Dahingegen weisen Phosphate wie Ba^{II}₈La^{III}₂(PO₄)₆O₂^[548] und Ca^{II}₈M^{III}₂(PO₄)₆O₂ ($M = \text{La, Pr, Nd, Sm-Tb}$)^[549-551] den maximalen Besetzungsfaktor für diese Lage auf. Des Weiteren konnte anhand von Sr^{II}₈Eu^{III}₂(PO₄)₆S₂^[552] und Ca^{II}_{10-x}Eu^{III}_x(PO₄)₆S_{1+x/2}^[553] gezeigt werden, dass auf dieser Lage sogar eine vollständige Substitution der Oxidionen durch Sulfidionen möglich ist. Im Falle von "Eu^{II}_{10-x}Eu^{III}_x(PO₄)₆O_{1+x/2}" ($x \approx 1,5$) erinnert der Koordinationspolyeder [Eu1O₉] an ein leicht verzerrtes trigonales Prisma, bei dem alle Vierecksflächen überkappt sind. Die überkappenden Sauerstoffatome O3 weisen dabei den größten Abstand zu Europium auf. Der Koordinationspolyeder [Eu2O₈] kann als ein stark verzerrtes quadratisches Antiprisma beschrieben werden. Die Sauerstoffatome O4 weisen dabei den größten Abstand zum Zentralatom Eu2 auf (s. Tab. 5.6 u. Abb. 5.14). Über die Methode der Valenzsummen^[515] wird für Eu1 eine etwas größere Valenzsumme als für Eu2 berechnet (2,17 vs. 2,03). In den Phosphatgruppen liegen die Abstände $d(\text{P-O})$ im Bereich zwischen 1,51(2) und 1,55(1) Å (s. Tab. 5.6).

Tabelle 5.6: "Eu^{II}_{10-x}Eu^{III}_x(PO₄)₆O_{1+x/2}" ($x \approx 1,5$). Ausgewählte interatomare Abstände [Å] mit Standardabweichung.

[Eu1O ₉]		[Eu2O ₈]		[P1O ₄]	
O1	2,56(1)	O2	2,48(1)	O1	1,51(2)
O1	2,56(1)	O3	2,50(1)	O3	1,53(1)
O1	2,56(1)	O3	2,50(1)	O3	1,53(1)
O2	2,580(9)	O3	2,61(1)	O2	1,55(1)
O2	2,580(8)	O3	2,61(1)		
O2	2,58(1)	O1	2,70(2)		
O3	2,87(1)	O4	2,951(1)		
O3	2,873(7)	O4	2,951(1)		
O3	2,87(1)				

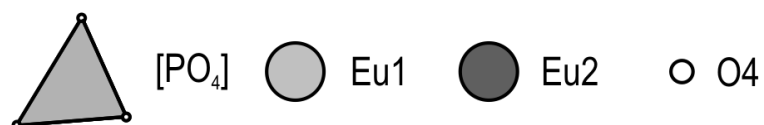
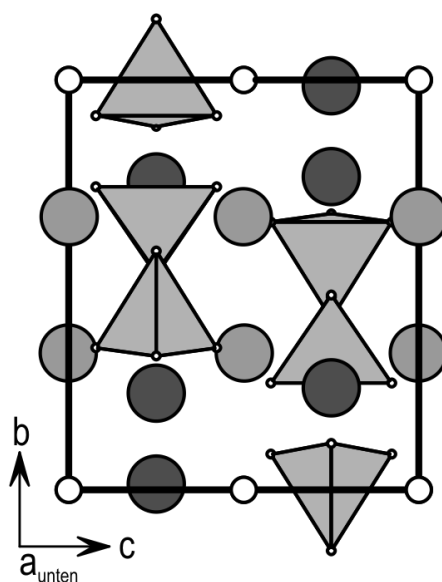
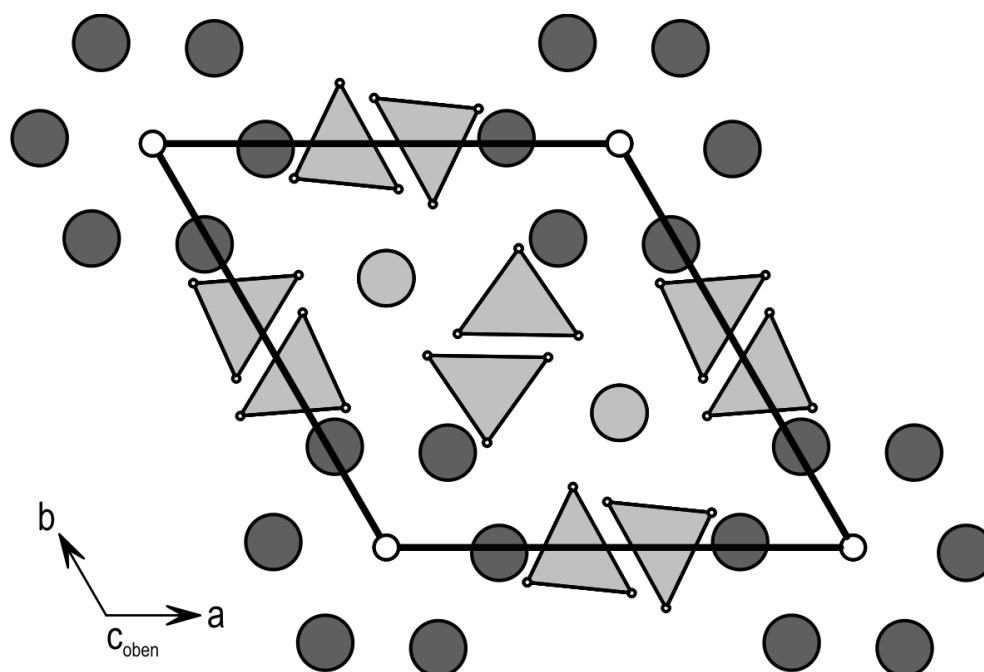


Abbildung 5.13: Kristallstruktur von $\text{Eu}^{\text{II}}_{10-x}\text{Eu}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}$ mit $x \approx 1,5$ {Apatit-Strukturtyp,^[128,480] RG: $P6_3/m$ (Nr. 176), $Z = 1$, $a = 9,6773(4)$ Å, $c = 7,1694(3)$ Å}.

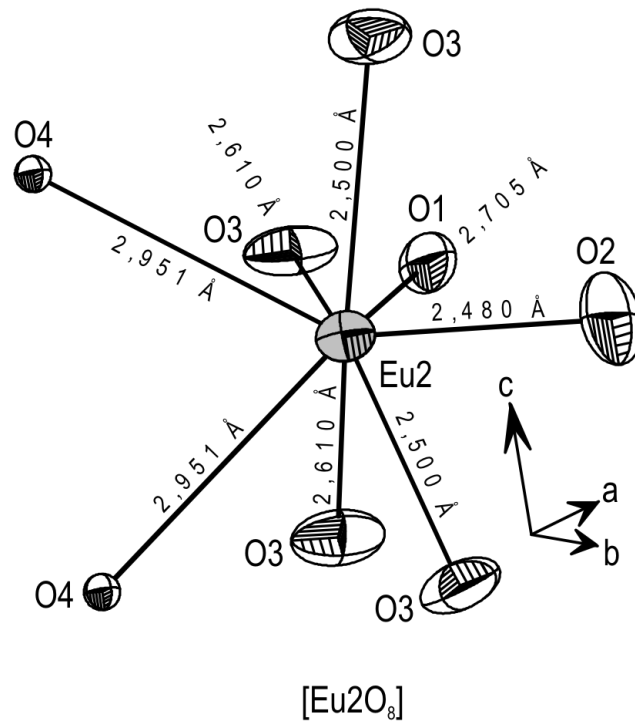
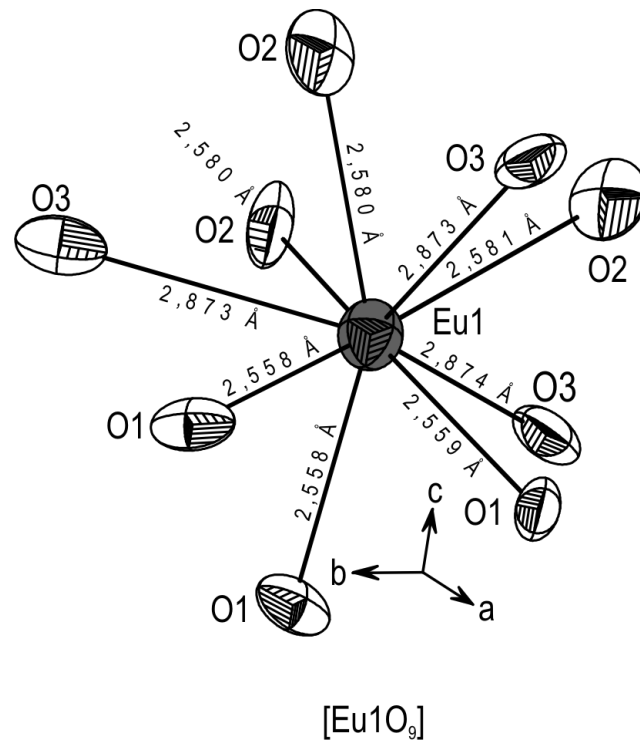


Abbildung 5.14: ORTEP-Darstellung ^[613] der Koordinationssphäre um Europium [EuO_n] ($n = 8, 9$) in "Eu^{II}_{10-x}Eu^{III}_x·(PO₄)₆O_{1+x/2}" ($x \approx 1,5$). Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75 % wiedergegeben. Die Sauerstoffatome O4 (vgl. Abb. 5.11) sind als Kugeln mit einem Radius von 0,15 Å dargestellt.

5.3 Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten von reduzierten Europiumphosphaten aus dem Dreistoffsystem Eu / P / O

Die von MAYER *et al.* [11] angegebenen Gitterparameter für $\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ wurden aus Pulverdaten weiter verfeinert (s. Tab. 5.7). Der kristallographische Kenntnisstand über das seit langer Zeit bekannte Phosphat $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (ENGEL *et al.*) [87] wurde mit Hilfe von Einkristalldaten deutlich erweitert. Alle bekannten quarternären Phosphate der Zusammensetzung $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Ln}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ kommen im kubischen *Eulytin*-Strukturtyp vor. Lediglich das ternäre Phosphat $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ kristallisiert in einer verzerrten Variante des Strukturtyps. Unter Anwendung von Gruppe-Untergruppe-Beziehungen ist für $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ die Aufstellung eines orthorhombischen Überstrukturmodells gelungen. Mit diesem Modell ist eine zufriedenstellende Simulation des Pulverdiffraktogramms von $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ möglich. Das zuvor unbekannte Oxidphosphat $\text{Eu}^{\text{II}}_{10-x}\text{Eu}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}$ ($x \approx 1,5$) wurde ebenfalls mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. Dabei stellte sich die Zugehörigkeit zur *Apatit*-Strukturfamilie heraus. Die Eingrenzung des Werts für x in der Summenformel erfolgte auf Grundlage der Ergebnisse aus den Gleichgewichtsuntersuchungen.

Tabelle 5.7: Zusammenfassung zum kristallographischen Kenntnisstand über die wasserfreien Europium(II)- und Europium(II,III)-phosphate.

Phosphat	Bemerkungen	Referenz
$\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$	RG: $R\bar{3}m$ (Nr. 166), $Z = 3$, $a = 5,3931(2) \text{ \AA}$, $c = 19,843(1) \text{ \AA}$, ^{a, b)} isotyp zu $\text{Sr}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ [85] (<i>Palmierit</i> -Strukturfamilie [86,128]), Koordinationspolyeder $[\text{EuO}_n]$ mit $n = 8, 10$.	[11,12,13]
$\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$	RG: $Fdd2$ (Nr. 43), $Z = 24$, $a = 14,298(1) \text{ \AA}$, $b = 42,123(3) \text{ \AA}$, $c = 10,389(1) \text{ \AA}$, ^{a, c)} <i>Eulytin</i> -Strukturfamilie, ^[88,89,128] Koordinationspolyeder $[\text{EuO}_n]$ mit $n = 6, 7, 8$.	[12,87]
$\text{Eu}^{\text{II}}_{10-x}\text{Eu}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}$ ($x \approx 1,5$)	RG: $P6_3/m$ (Nr. 176), $Z = 1$, $a = 9,6773(4) \text{ \AA}$, $c = 7,1694(3) \text{ \AA}$, ^{a, c)} strukturell verwandt mit Verbindungen $M^{\text{II}}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ (<i>Apatit</i> -Strukturfamilie, ^[128,480] M : Ca, ^[481] Sr ^[482]), Koordinationspolyeder $[\text{EuO}_n]$ mit $n = 8, 9$.	[572]

^{a)} Diese Arbeit. Diese Ergebnisse wurden bereits publiziert.^{[572] b)} Pulverdaten (XRPD). ^{c)} Einkristalldaten (SXRD).

6 Optische Spektren und magnetisches Verhalten der Europiumphosphate

6.1 Pulverremissionsspektren der Europiumphosphate

Zur optischen Charakterisierung der ternären Europiumphosphate im UV/Vis/NIR-Bereich dienten Pulverremissionsmessungen an unverdünnten Proben. Lediglich für "Eu^{II}_{10-x}Eu^{III}_x(PO₄)₆O_{1+x/2}" (*Apatit*-Strukturtyp) und Eu^{III}₈O₉(PO₄)₂ war dies nicht möglich, da diese Verbindungen nicht guinierrein synthetisiert werden konnten. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur an modifizierten Spektrometern der Firma OLIS (Modelle: *CARY-14* (UV-Bereich) und *CARY-17* (Vis/NIR-Bereich)) durchgeführt.

6.1.1 Europium(III)-phosphate

Die Pulverremissionsspektren der farblosen Europium(III)-phosphate Eu^{III}₃O₃(PO₄), Eu^{III}₇O₆(PO₄)₂, Eu^{III}PO₄, Eu^{III}₂P₄O₁₃, *tt*-Eu^{III}(PO₃)₃, *ht*-Eu^{III}(PO₃)₃ und Eu^{III}P₅O₁₄ sind in den Abbildungen 6.1 bis 6.3 dargestellt. Alle Spektren weisen im ultravioletten Bereich eine breite Absorptionsbande auf. Hierfür sind LMCT-Übergänge (O²⁻ → Eu³⁺) verantwortlich.^[25] Die scharfen Linien im NIR/Vis-Bereich sind dahingegen auf *f-f*-Übergänge zurückzuführen. Der intensivste *f-f*-Übergang ⁷F₀ → ⁷F₆ tritt knapp unterhalb von 5000 cm⁻¹ auf. Die Zuordnung von Termsymbolen zu den angeregten Zuständen kann mit Hilfe entsprechender Literatur erfolgen (z. B. nach G. H. DIEKE^[561] oder K. BINNEMANN^[25]). Um den Ligandenfeldeinfluss auf die angeregten Zustände von Eu³⁺ (2*J*+1-fache Aufspaltung, Δ $\tilde{\nu}$ < 50 cm⁻¹) zu erfassen, wurden die Spektren im Bereich des elektronischen *f-f*-Übergangs ⁷F₀ → ⁵D₂ bei $\tilde{\nu} \approx 21600$ cm⁻¹ zusätzlich mit höchster Auflösung des Spektrometers (Schrittweite: 0,05 nm; Spaltbreite: 0,015 nm) gemessen. Ledig-

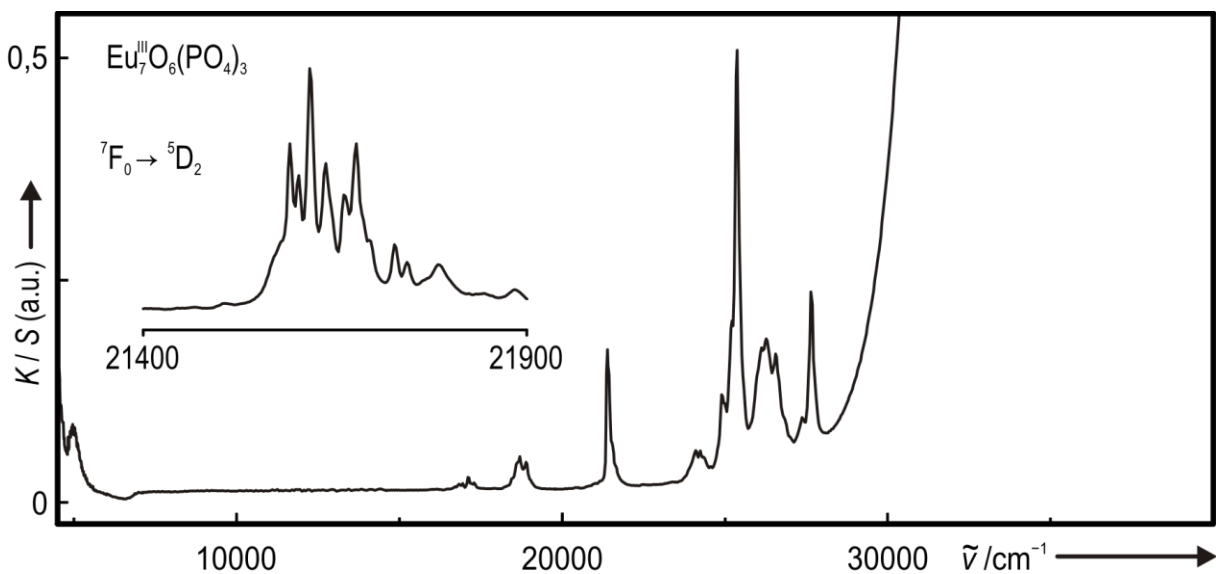


Abbildung 6.1: Pulverremissionsspektrum (NIR: 4000–12500 cm⁻¹; Vis: 12500–25000 cm⁻¹; UV: > 25000 cm⁻¹) vom Europium(III)-oxidphosphat Eu^{III}₇O₆(PO₄)₃ (unverdünnte, guinierreine Probe). Im Bereich des elektronischen Übergangs ⁷F₀ → ⁵D₂ bei $\tilde{\nu} \approx 21600$ cm⁻¹ wurde das Spektrum mit höchstmöglicher Auflösung (Schrittweite: 0,05 nm; Spaltbreite: 0,015 nm) gemessen. Dieser Bereich ist in der Übersichtsdarstellung vergrößert dargestellt.

lich im Falle von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (s. Abb. 1.4) ist die fünffache Aufspaltung des Zustands $^5\text{D}_2$ deutlich erkennbar. Bei den phosphorpentoxidreicheren Vertretern $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ (s. Abb. 4.5), *tt*- $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ (s. Abb. 4.9) und $\text{Eu}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$ [21] (s. Abb. 1.8) weisen einige Sublevel anscheinend so ähnliche Energien auf, dass deren remissionsspektroskopische Unterscheidung nicht möglich ist. Die lediglich vier auflösbaren Linien im Spektrum von *ht*- $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ können durch die große Ähnlichkeit der Chromophore $[\text{Eu1O}_6]$ und $[\text{Eu2O}_6]$ (s. Abb.

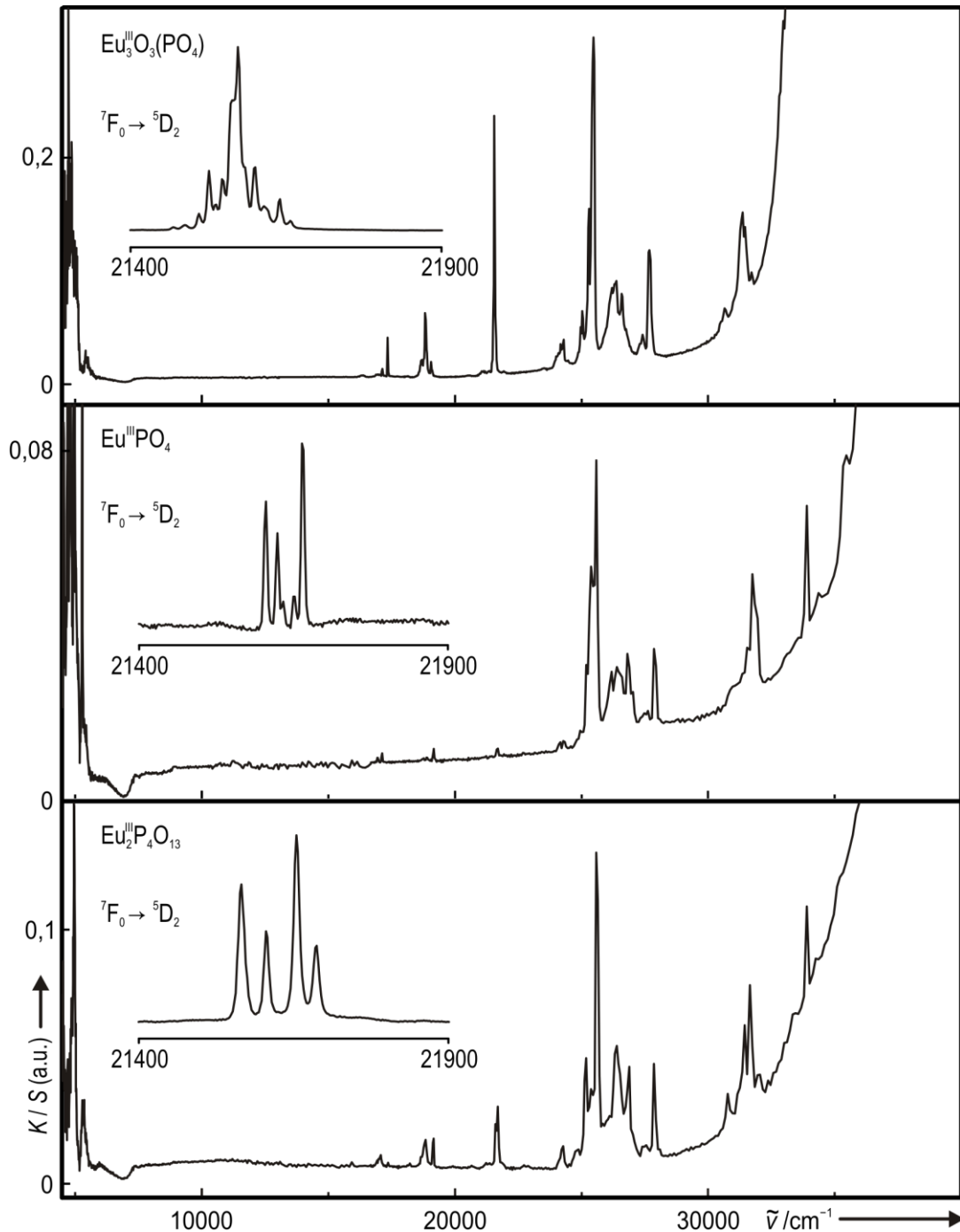


Abbildung 6.2: Pulverremissionsspektren (NIR: 4000–12500 cm^{-1} ; Vis: 12500–25000 cm^{-1} ; UV: > 25000 cm^{-1}) der Europium(III)-phosphate $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$, $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ (unverdünnte, guinierreine Proben). Im Bereich des elektronischen Übergangs $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ bei $\tilde{\nu} \approx 21600 \text{ cm}^{-1}$ wurden die Spektren mit höchstmöglicher Auflösung (Schrittweite: 0,05 nm; Spaltbreite: 0,015 nm) gemessen. Dieser Bereich in den Übersichtsdarstellungen vergrößert dargestellt.

4.11) erklärt werden. Im Gegensatz dazu führen sehr unterschiedliche Chromophore $[\text{EuO}_n]$ ($n = 6, 7, 8$; s. Abb. 4.2) im Oxidphosphat $\text{Eu}^{\text{III}}\text{O}_3(\text{PO}_4)$ zu vielen Linien im Bereich des f - f -Übergangs ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$. Das strukturell nicht charakterisierte Oxidphosphat $\text{Eu}^{\text{III}}\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ weist in diesem Bereich ebenfalls eine vergleichsweise hohe Linienanzahl auf (s. Abb. 6.1).

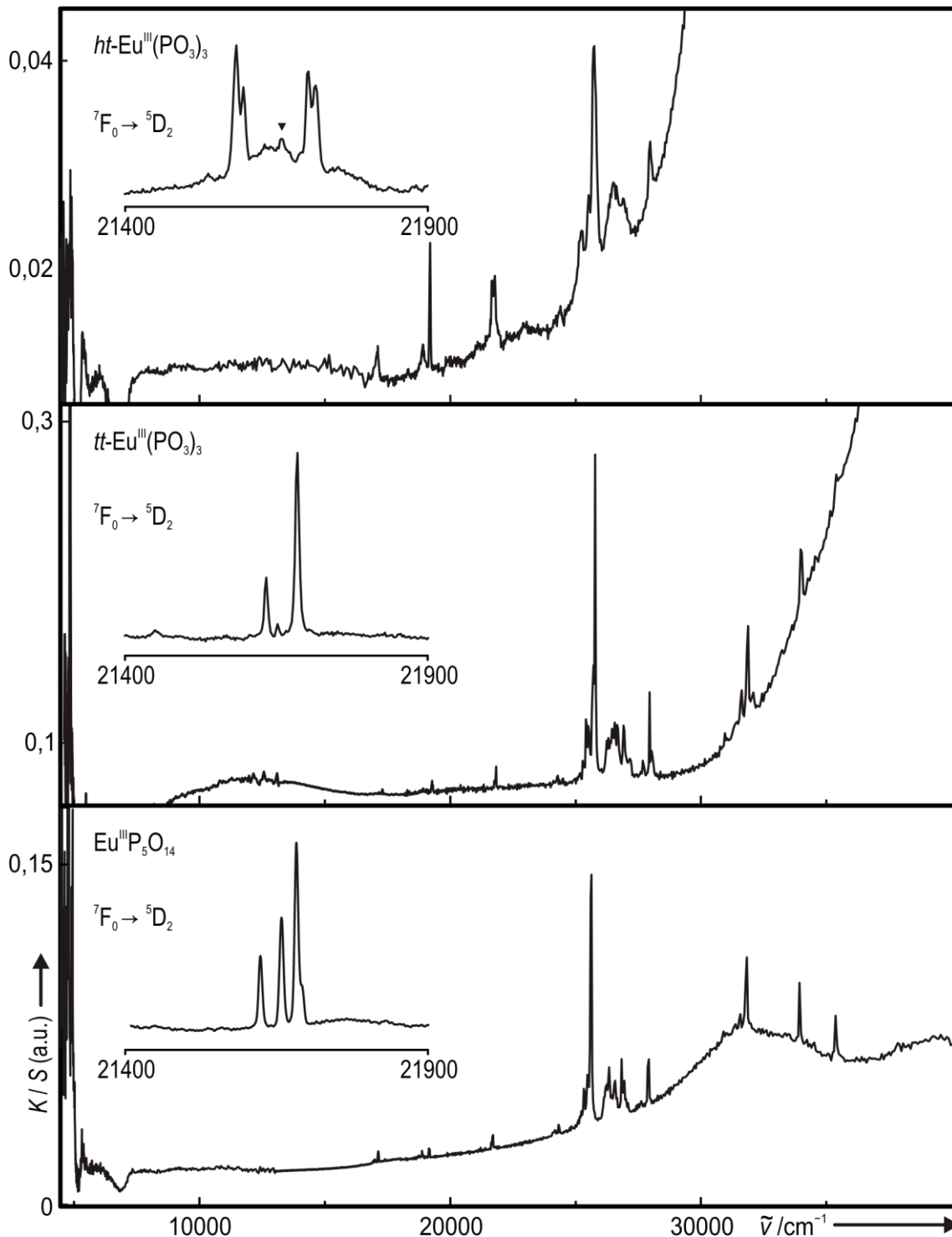


Abbildung 6.3: Pulverremissionsspektren (NIR: $4000\text{--}12500\text{ cm}^{-1}$; Vis: $12500\text{--}25000\text{ cm}^{-1}$; UV: $> 25000\text{ cm}^{-1}$) der Europium(III)-phosphate (tt , ht)- $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{Eu}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$ (unverdünte, guinierreine Proben). Im Bereich des elektronischen Übergangs ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ bei $\tilde{\nu} \approx 21600\text{ cm}^{-1}$ wurden die Spektren mit höchstmöglicher Auflösung gemessen (Schrittweite: $0,05\text{ nm}$; Spaltbreite: $0,015\text{ nm}$). Dieser Bereich ist in den Übersichtsdarstellungen vergrößert dargestellt. Die Probe von ht - $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ enthielt geringe Mengen $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (\blacktriangledown).

6.1.2 Europium(II)- und Europium(II,III)-orthophosphate

Die Pulverremissionsspektren von $\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ (Farbe des Pulvers: leicht gräulich) und $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ {Farbe der Kristalle: dunkelorange (Pulver wirkt etwas heller)} sind in Abb. 6.4 zu sehen. Das Spektrum von $\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ zeigt im NIR/Vis-Bereich keine Absorptionsbanden. Der Ursprung des gräulichen Farbtons dieser Verbindung ist unbekannt. Eine Verunreinigung konnte als Ursache ausgeschlossen werden, da bei allen Synthesen dieser Verbindung ein graues Produkt resultierte. Die breite Bande im UV-Bereich beruht auf dem Übergang $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$.^[562] Das Spektrum von $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ zeigt ebenfalls eine breite Absorptionsbande im UV-Bereich, die sich jedoch bis in den Vis-Bereich erstreckt. Da hauptsächlich Blau-töne absorbiert werden, resultiert die Komplementärfarbe Orange für dieses Phosphat. Es ist davon auszugehen, dass die Schulter im sichtbaren Bereich auf einem IVCT ($\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$) beruht, da diese im Spektrum von $\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ gänzlich fehlt. Der intensivste $f-f$ -Übergang von Eu^{3+} (${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_6$) knapp unterhalb von 5000 cm^{-1} ist ebenfalls deutlich erkennbar.

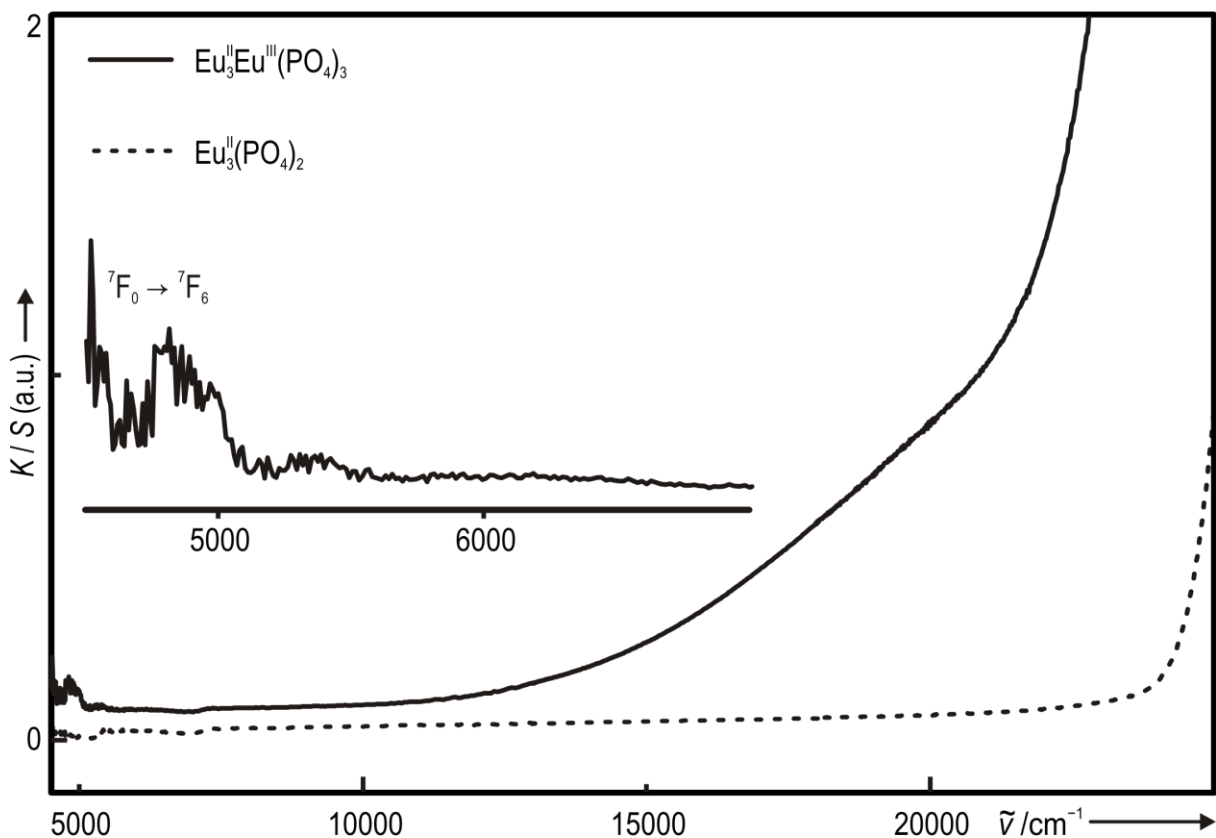


Abbildung 6.4: Pulverremissionsspektren (NIR: $4000\text{--}12500 \text{ cm}^{-1}$; Vis: $12500\text{--}25000 \text{ cm}^{-1}$) von $\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$. Im Spektrum von $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ ist der intensivste $f-f$ -Übergang von Eu^{3+} (${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_6$) bei $\tilde{\nu} \approx 4900 \text{ cm}^{-1}$ deutlich zu erkennen. Dieser Bereich ist in der Übersichtsdarstellung vergrößert dargestellt.

6.2 Magnetische Messungen an Europiumphosphaten

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der magnetischen Messungen an den Europiumphosphaten vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit phasenrein synthetisiert wurden. Lediglich für "Eu^{II}_{10-x}Eu^{III}_x(PO₄)₆O_{1+x/2}" (Apatit-Strukturtyp) und Eu^{III}₈O₉(PO₄)₂ war dies nicht möglich. Die Untersuchungen sollten mögliche Unterschiede im magnetischen Verhalten der verschiedenen Europium(III)-phosphate offenlegen. Der Vergleich schien von besonderem Interesse, da BRONOVA *et al.* [24] bei entsprechenden Untersuchungen an Eu^{III}MO₄ (M = P, V, As, Nb, Sb, Ta), [20,563–566] Eu^{III}₂Ti^{IV}₂O₇, [375] Eu^{III}OCl [567] und Eu^{III}₂O₃ [233] zum Teil sehr stark variierende magnetische Momente für Eu³⁺ (Elektronenkonfiguration: [Xe]4f⁶, Grundterm: ⁷F₀, $3,2 \leq \mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{B}} \leq 3,6$ bei Raumtemperatur) feststellten. Diese Unterschiede wurden durch Ligandenfeldeinflüsse auf den (ersten angeregten) elektronischen Zustand ⁷F₁ ($\mu_{\text{theo}} / \mu_{\text{B}} = 4,24$) begründet. In grober Näherung nimmt die energetische Aufspaltung dieses Zustands (drei Sublevel) mit steigender Basizität des Ligandenfelds zu. Die Aufspaltung bewirkt dabei, dass sich das untere Niveau dem „unmagnetischen“ Grundzustand ⁷F₀ annähert (s. Abb. 6.5). Durch die Verringerung dieser Energiebarriere kann der angeregte Zustand ⁷F₁ leichter mittels thermischer Anregung populiert werden. Eine höhere Population führt dabei zu einem größeren magnetischen Moment für Eu³⁺. Für Eu²⁺ ([Xe]4f⁷, Grundterm: ⁸S_{7/2}) wird mit der „spin-only“-Formel $\{\mu / \mu_{\text{B}} = 2 \cdot [S(S+1)]^{1/2}\}$ [568] ein magnetisches Moment von 7,937 μ_{B} berechnet. Durch eine magnetische Messung an Eu^{III}₃(PO₄)₂ sollte dieser Wert bestätigt werden. Im Falle von Eu^{III}₃Eu^{III}(PO₄)₃ diente die magnetische Messung zur Überprüfung der Zusammensetzung.

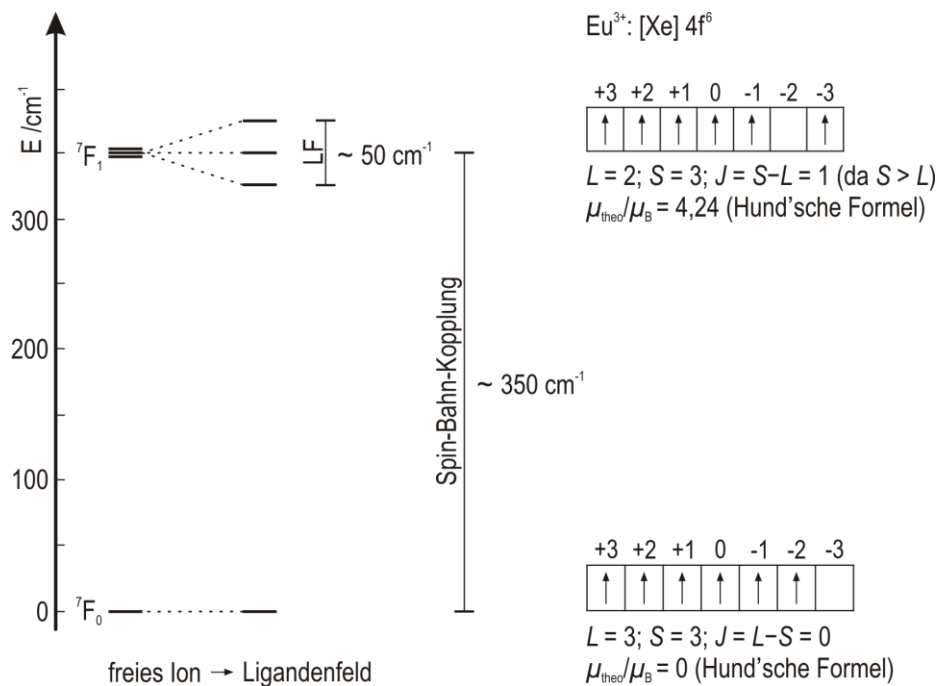


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung der Aufspaltung des elektronischen Grundterms ⁷F_J ($J_{\text{max}} = 6$) von Eu³⁺ aufgrund von Spin-Bahn-Kopplung ($\Delta \tilde{\nu} \approx 350 \text{ cm}^{-1}$) und Ligandenfeldeinflüssen ($\Delta \tilde{\nu} \approx 50 \text{ cm}^{-1}$). Es werden lediglich die zwei energieärmsten Niveaus ⁷F₀ und ⁷F₁ betrachtet (in Anlehnung an BRONOVA *et al.* [24]). Bei den Angaben für $\Delta \tilde{\nu}$ handelt es sich um Orientierungswerte. HUND'sche Formel: $\mu_{\text{theo}}(Ln^{3+}) / \mu_{\text{B}} = g \cdot [J(J+1)]^{1/2}$ mit $g = 1 + \{[S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)] / [2J(J+1)]\}$ (LANDÉ Faktor). [568]

6.2.1 Europium(III)-phosphate

Die magnetische Charakterisierung der Europium(III)-phosphate $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$, $\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_2$, $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$, $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$, $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ (zwei Modifikationen) und $\text{Eu}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$ [21] erfolgte im Temperaturbereich zwischen 2 und 300 K an einem PPMS Vibrationsmagnetometer (VSM) [569] der Firma QUANTUM DESIGN. Die experimentellen magnetischen Momente von Eu^{3+} ($\mu_{\text{exp}}/\mu_{\text{B}}$ bei $T = 300$ K) sind in Tab. 6.1 zusammengefasst. Es zeigte sich ein leichter Gang für $\mu_{\text{exp}}(\text{Eu}^{3+})/\mu_{\text{B}}$ in Abhängigkeit vom Phosphorpentoxidgehalt der Verbindungen. Das kleinste magnetische Moment weist Eu^{3+} in den „sauren“ Phosphaten $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{Eu}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$ auf ($\mu_{\text{exp}}/\mu_{\text{B}} = 3,23$), das größte im „basischen“ Oxidphosphat $\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_2$ ($\mu_{\text{exp}}/\mu_{\text{B}} = 3,37$). Unter allen bekannten Verbindungen des quasi-binären Systems $\text{EuO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ weist Eu^{3+} lediglich im Sesquioxid (C-Typ) ein noch höheres magnetisches Moment auf ($\mu/\mu_{\text{B}} = 3,50$). [24] Die Messkurven $\{\mu_{\text{exp}}(\text{Eu}^{3+})/\mu_{\text{B}} = f(T)\}$ sind in den Abbildungen 6.6, 6.7 und 6.8 dargestellt. In allen Fällen kann eine starke

Tabelle 6.1: Zusammenfassung experimenteller magnetischer Momente von Eu^{3+} in verschiedenen Europium(III)-phosphaten bei $T = 300$ K.

Phosphat	$\mu_{\text{exp}}(\text{Eu}^{3+})/\mu_{\text{B}}$ ^{a,b,c,d,e)}	Probe ^{f)}
$\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$	3,27(3)	Pulver (s. Abb. 3.2)
$\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_2$	3,37(3)	Pulver (s. Abb. 3.1)
$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$	3,27(3)	Pulver (s. Abb. 3.2)
$\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$	3,29(3)	Pulver (s. Abb. 3.2)
<i>tt</i> - $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$	3,23(3)	Pulver (s. Abb. 3.3)
<i>ht</i> - $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$	3,23(3)	Pulver (s. Abb. 3.3)
$\text{Eu}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$ [21] g)	3,23(3)	Einkristalle (verrieben, s. Abb. 3.3)

a) Elektronenkonfiguration von Eu^{3+} : $[\text{Xe}]4f^6$. b) Termsymbol des elektronischen Grundzustands von Eu^{3+} : 7F_0 ($L = 3$, $S = 3$, $J = L - S = 0$). c) Theoretisches magnetisches Moment von Eu^{3+} : $\mu_{\text{theo}}(\text{Eu}^{3+})/\mu_{\text{B}} = g \cdot [J(J+1)]^{1/2} = 0$ (!) (HUND'sche Formel) mit $g = 1 + \{[S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)] / [2J(J+1)]\}$ (LANDÉ Faktor). [568] d) Literaturwerte: $3,2 \leq \mu_{\text{exp}}(\text{Eu}^{3+})/\mu_{\text{B}} \leq 3,6$ [570,571]. $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$: $\mu_{\text{exp}}(\text{Eu}^{3+})/\mu_{\text{B}} = 3,50$ (bei $T = 298$ K). [23,24] e) Geschätzte Standardabweichungen. f) Guinierreine Pulver. g) $\text{TbP}_5\text{O}_{14}$ -Strukturtyp. [176]

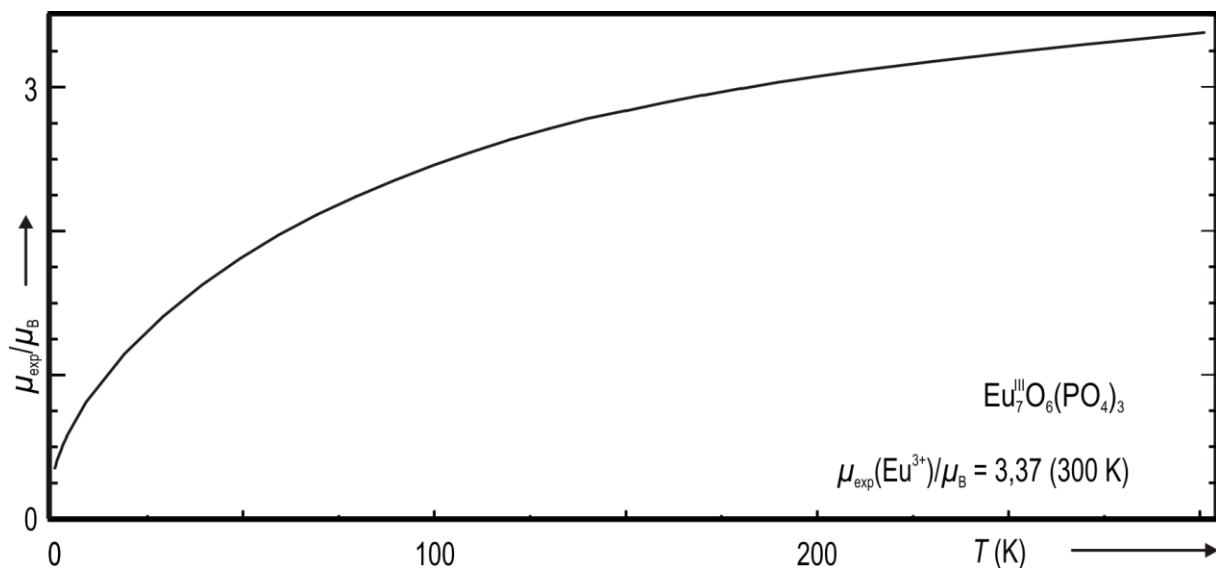


Abbildung 6.6: Magnetische Messung $\{\mu_{\text{exp}}/\mu_{\text{B}} = f(T)\}$ an einem guinierreinen Pulver vom Europium(III)-oxidphosphat $\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$.

Temperaturabhängigkeit für $\mu_{\text{exp}}(\text{Eu}^{3+})/\mu_{\text{B}}$ beobachtet werden. Bei 2 K beträgt $\mu_{\text{exp}}(\text{Eu}^{3+})$ nur noch etwa $0,3 \mu_{\text{B}}$. Hinweise auf eine magnetische Ordnung wurden nicht gefunden.

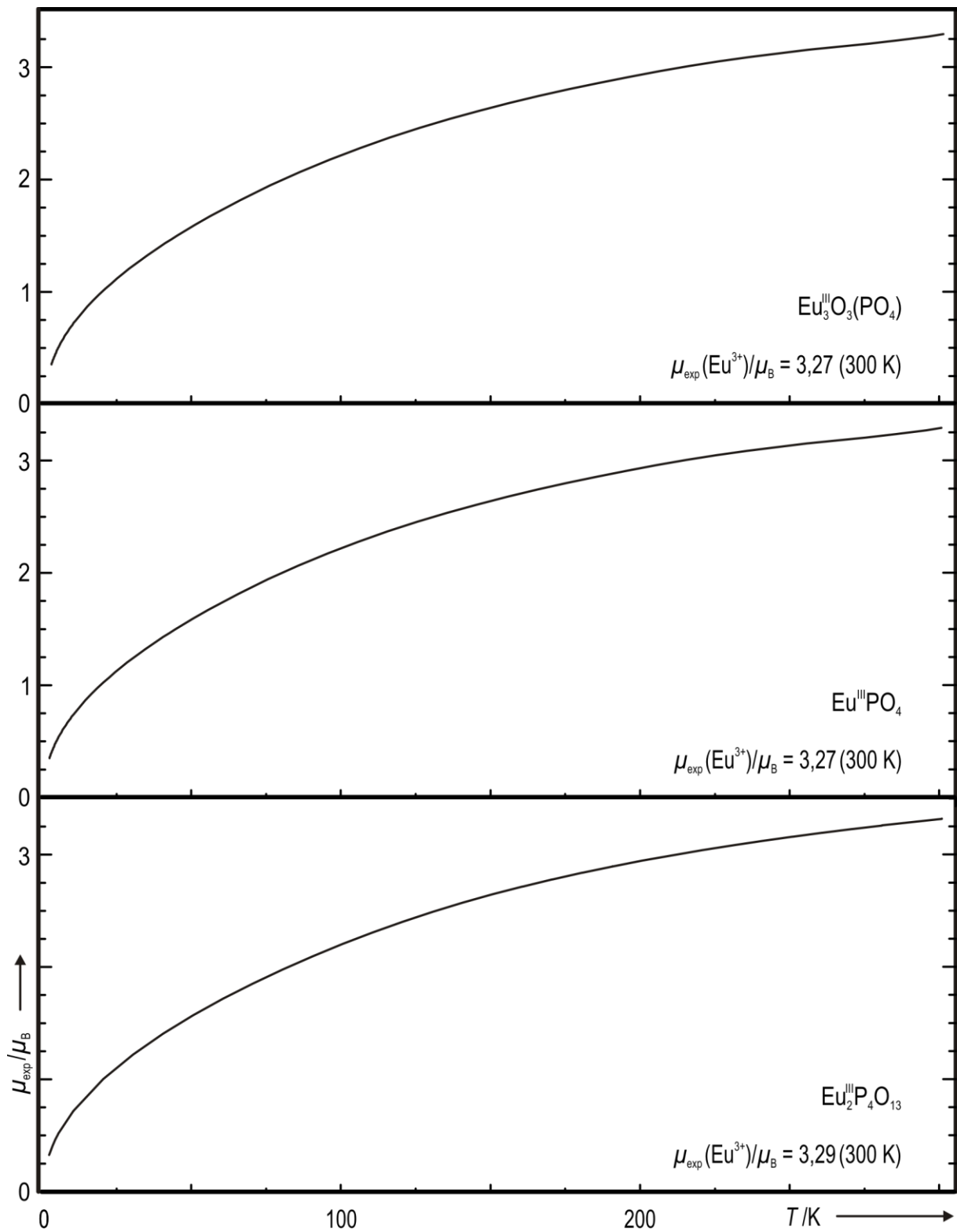


Abbildung 6.7: Magnetische Messungen $\{\mu_{\text{exp}}/\mu_{\text{B}} = f(T)\}$ an guinierreinen Pulvern der Europium(III)-phosphate $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$, $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$.

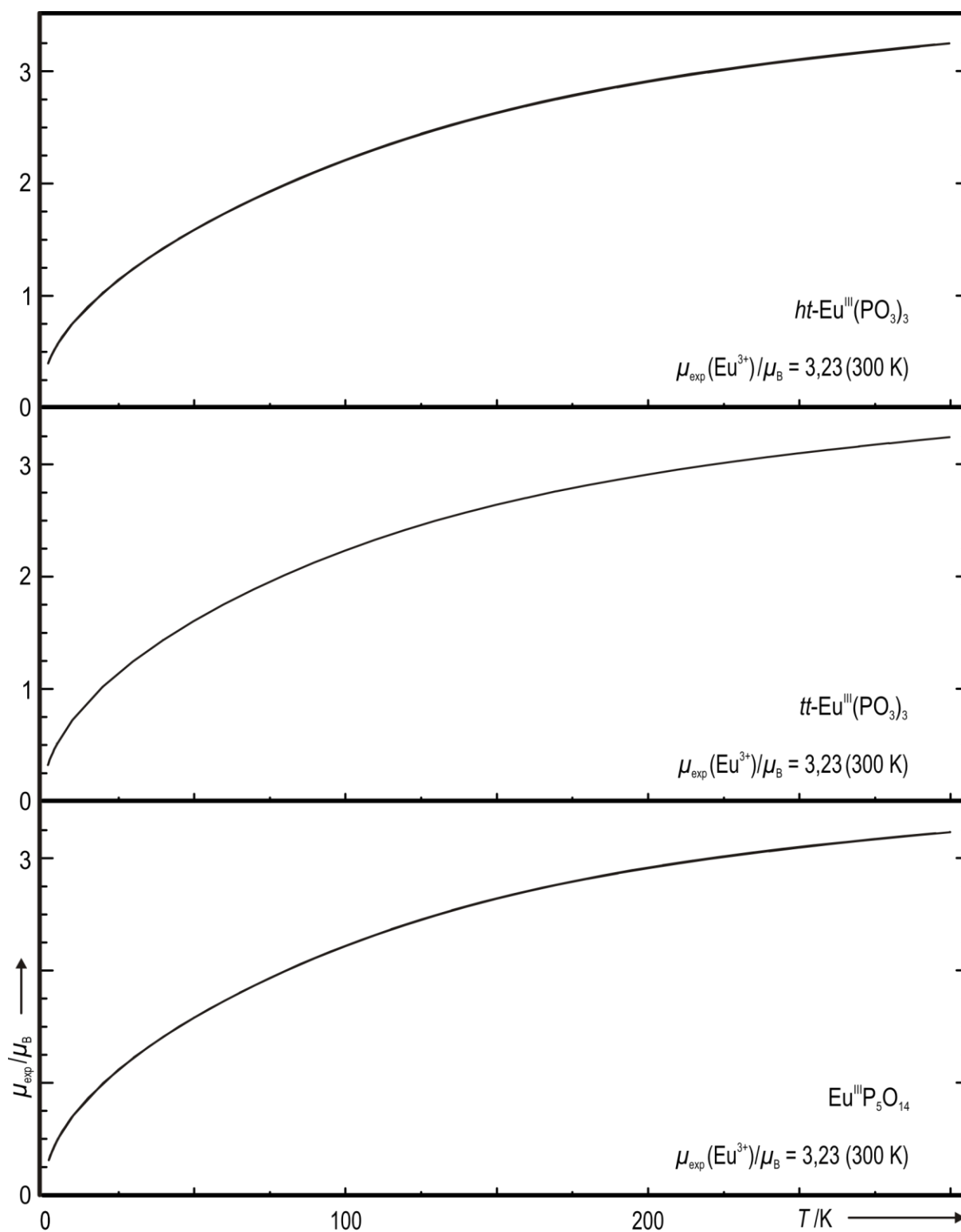


Abbildung 6.8: Magnetische Messungen $\{\mu_{\text{exp}}/\mu_{\text{B}} = f(T)\}$ an guinierreinen Pulvern der Europium(III)-phosphate (*tt*, *ht*)- $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{Eu}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$.

6.2.2 Europium(II)- und Europium(II,III)-orthophosphate

Die magnetischen Messungen an $\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ erfolgten im Temperaturbereich zwischen 2 und 300 K an einem *PPMS* Vibrationsmagnetometer (VSM) ^[569] der Firma QUANTUM DESIGN. Die experimentellen magnetischen Momente der Phosphate ($\mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{B}}$ bei $T = 300$ K) sind in Tab. 6.2 zusammengefasst. Basierend auf dem Messergebnis für $\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{B}} = 13,69$ bei $T = 300$ K) ergibt sich nach Gl. 6.1 für $\mu_{\text{exp}}(\text{Eu}^{2+}) / \mu_{\text{B}}$ ein Wert von 7,91. Dieser Wert liegt sehr nahe am „*spin-only*“-Wert für Eu^{2+} ($\mu_{\text{spin-only}} / \mu_{\text{B}} = 7,937$). Dies bestätigte den hohen Reinheitsgrad der gemessenen Probe. Die Berechnung des Erwartungswerts für $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ ($\mu_{\text{theo}} / \mu_{\text{B}} = 14,08$) erfolgte nach Gl. 6.2. Die magnetische Messung an verriebeenen Einkristallen des Phosphats ($\mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{B}} = 14,04$ bei $T = 300$ K) resultierte in einer guten Übereinstimmung mit dem Erwartungswert und bestätigte so die angenommene Zusammensetzung. Die Messung an einem mikrokristallinen Pulver resultierte in einem etwas kleineren Wert. Möglicherweise war eine geringfügige Verunreinigung durch $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ dafür verantwortlich. Die Messkurven $\{\mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{B}} = f(T)$ sowie $\chi^{-1} = f(T)\}$ sind in Abb. 6.9 dargestellt. Die betrachteten Phosphate weisen über einen weiten Temperaturbereich ($80 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$) ein nahezu konstantes magnetisches Moment auf. Erst bei $T < 20 \text{ K}$ fallen die Messkurven steil ab.

$$\mu_{\text{theo}}[\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2] / \mu_{\text{B}} = \sqrt{3 \cdot [\mu(\text{Eu}^{2+}) / \mu_{\text{B}}]^2} \quad (6.1)$$

$$\mu_{\text{theo}}[\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3] / \mu_{\text{B}} = \sqrt{3 \cdot [\mu(\text{Eu}^{2+}) / \mu_{\text{B}}]^2 + [\mu(\text{Eu}^{3+}) / \mu_{\text{B}}]^2} \quad (6.2)$$

mit: $\mu(\text{Eu}^{3+}) / \mu_{\text{B}} = 3,27$ {Ref.: $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ }; $\mu(\text{Eu}^{2+}) / \mu_{\text{B}} = 7,91$ {Ref.: $\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ }

Tabelle 6.2: $\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$. Zusammenfassung der theoretischen und gemessenen magnetischen Momente bei $T = 300$ K.

Phosphat ^{a)}	$\mu_{\text{theo}}(\text{Formel}) / \mu_{\text{B}}$ ^{a,b,c)}	$\mu_{\text{exp}}(\text{Formel}) / \mu_{\text{B}}$ ^{d)}	Probe
$\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$	13,747	13,69(3)	Pulver (s. Abb. 3.4) ^{e)}
$\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$	14,085	13,90(3) 14,04(3)	Pulver (s. Abb. 3.4) ^{e)} Einkristalle (verriebe)

^{a)} Elektronenkonfiguration von Eu^{2+} : $[\text{Xe}]4f^7$. Termsymbol des elektronischen Grundzustands von Eu^{2+} : $^8\text{S}_{7/2}$ ($L = 0$, $S = 7/2$, $J = S - L = 7/2$). Theoretisches magnetisches Moment von Eu^{2+} : $\mu_{\text{theo}}(\text{Eu}^{2+}) / \mu_{\text{B}} = 2 \cdot [S(S+1)]^{1/2} = 7,937$ („*spin-only*“-Wert).^[568] ^{b)} Elektronenkonfiguration von Eu^{3+} : $[\text{Xe}]4f^6$. Termsymbol des elektronischen Grundzustands: $^7\text{F}_0$ ($L = 3$, $S = 3$, $J = L - S = 0$). Theoretisches magnetisches Moment von Eu^{3+} : $\mu_{\text{theo}}(\text{Eu}^{3+}) / \mu_{\text{B}} = g \cdot [J(J+1)]^{1/2} = 0$ (!) (HUND'sche Formel) mit $g = 1 + \{[S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)] / [2J(J+1)]\}$ (LANDÉ Faktor).^[568] ^{c)} Literaturwerte: $3,2 \leq \mu_{\text{exp}}(\text{Eu}^{3+}) / \mu_{\text{B}} \leq 3,6$ ^[570,571]. $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$: $\mu_{\text{exp}}(\text{Eu}^{3+}) / \mu_{\text{B}} = 3,50$ (bei $T = 298 \text{ K}$).^[23,24] ^{d)} Geschätzte Standardabweichungen. ^{e)} Guinierreine Pulver.

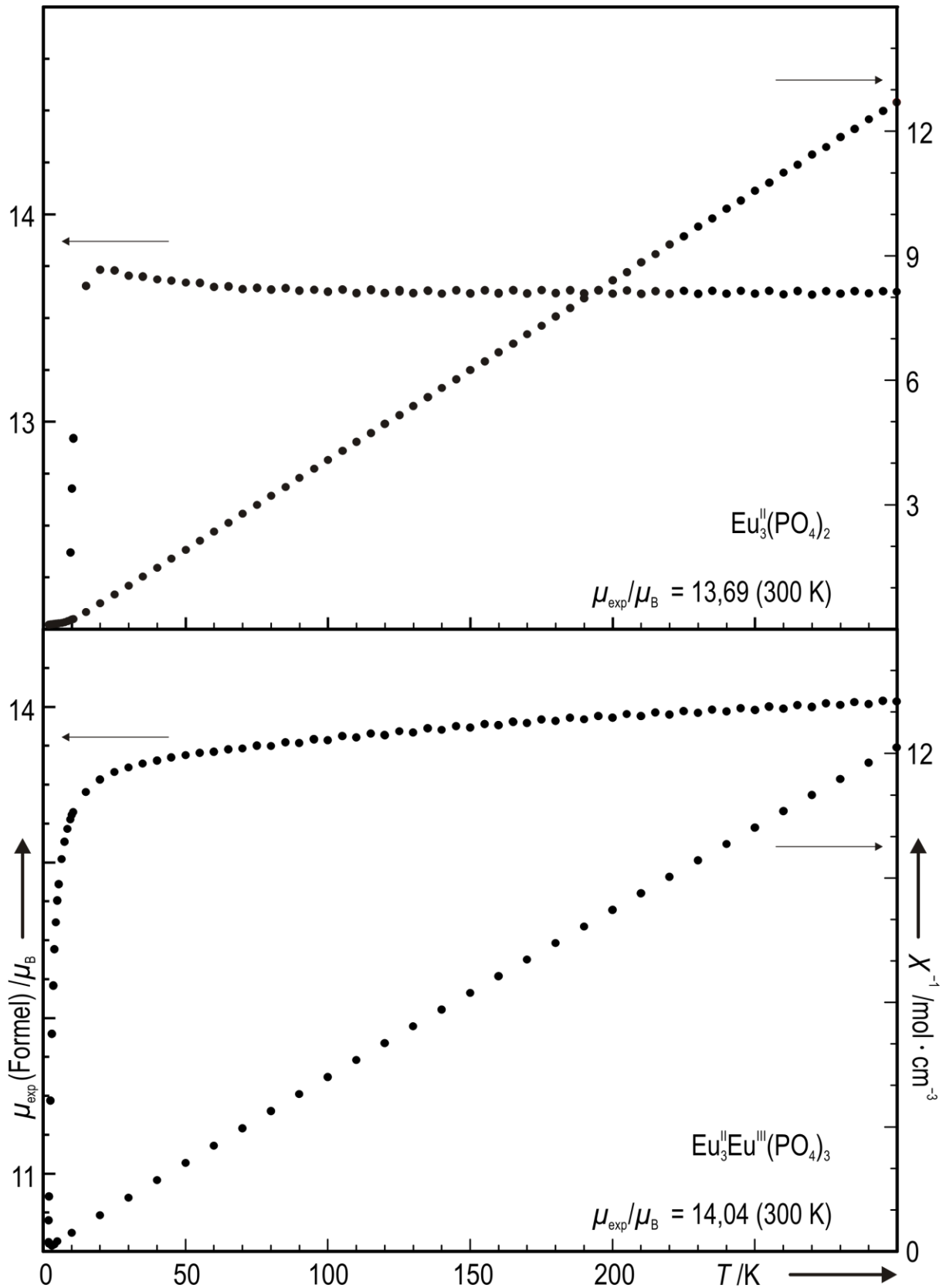


Abbildung 6.9: Magnetische Messungen $\{\mu_{\text{exp}}/\mu_{\text{B}} = f(T) \text{ und } \chi^{-1} = f(T)\}$ an guinierreinen Pulvern der Europiumphosphate $\text{Eu}_3^{\text{II}}(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Eu}_3^{\text{II}}\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$.

7 Untersuchungen zum Europium(II)-oxidphosphid “ $\text{Eu}^{\text{II}}_4\text{OP}_2$ ”

Die Gleichgewichtsuntersuchungen im Dreistoffsystem $\text{Eu} / \text{P} / \text{O}$ (s. Abschn. 2) bestätigten die Existenz eines Europiumoxidphosphids. Es handelt sich dabei um die einzige ternäre Verbindung des betrachteten Systems, die kein Phosphat darstellt. In keinem anderen System $\text{Ln} / \text{P} / \text{O}$ (z. B. mit $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Yb}$) ist eine vergleichbare Verbindung bekannt. Die Untersuchungen belegten jedoch auch die Koexistenz von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{O}$ und $\text{Eu}^{\text{II}}_4\text{P}_{2,667}$ (s. Abb. 2.1). Letzteres steht im Widerspruch zu der von HADENFELDT *et al.* [276] vorgeschlagenen Summenformel “ $\text{Eu}^{\text{II}}_4\text{OP}_2$ ”. Aus diesem Grund wird ein Europiumdefizit angenommen {“ $\text{Eu}^{\text{II}}_{4-x}\text{Eu}^{\text{III}}_{2x/3}\text{OP}_2$ ” mit $x \approx 1,5$ (s. Abb. 2.3)}. Bei einem Experiment mit der Einwaage “ $\text{Eu}_{3,5}\text{OP}_2$ ” (s. Gl. 7.1 und Exp. Nr. 23 in Tab. 2.1) wurde ein schwarzes Produkt erhalten, dessen Pulverdiffraktogramm neben Reflexen von $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ (B-Typ) [237] auch fünf intensive Reflexe zeigte, die keiner der Gleichgewichtsphasen $\text{Eu}^{\text{II}}\text{O}$, $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_4$, $\text{Eu}^{\text{II}}_4\text{P}_{2,667}$ und EuP zugeordnet werden konnten. Nach HADENFELDT *et al.* [276] weisen “ $\text{Eu}^{\text{II}}_4\text{OP}_2$ ” und $\text{Ba}^{\text{II}}_4\text{OP}_2$ eine Strukturverwandtschaft auf. In Abb. 7.1 wird das Pulverdiffraktogramm dem simulierten Strichdiagramm von “ $\text{Eu}^{\text{II}}_{2,5}\text{Eu}^{\text{III}}_1\text{OP}_2$ ” gegenübergestellt. Das Strichdiagramm wurde auf Grundlage des Strukturmodells von $\text{Ba}^{\text{II}}_4\text{OP}_2$ {RG: *Abma* (Nr. 64)} [276] berechnet. Die beiden Bariumlagen wurden bei der Berechnung statistisch mit Eu^{2+} (s.o.f. = 0,625) und Eu^{3+} (s.o.f. = 0,25) be-

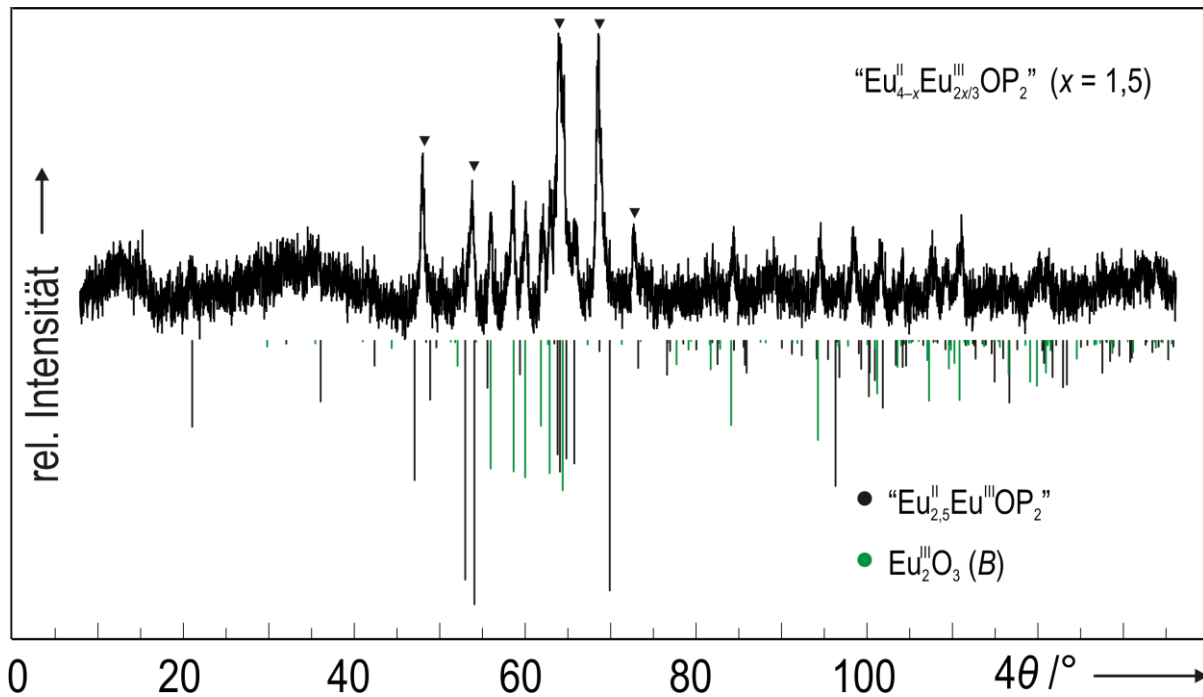
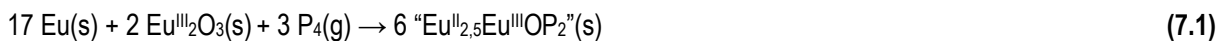


Abbildung 7.1: IP -Guinieraufnahme ($\text{Cu-K}\alpha_1$) des schwarzen Produkts, das bei einem Experiment mit der Einwaage “ $\text{Eu}^{\text{II}}_{2,5}\text{Eu}^{\text{III}}\text{OP}_2$ ” ($T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) erhalten wurde. Die fünf intensivsten Reflexe des Europiumoxidphosphids (▼) sind markiert {I: $48,0^\circ$ ($I_{\text{rel}} \approx 54$); II: $53,8^\circ$ ($I_{\text{rel}} \approx 42$); III: $64,2^\circ$ ($I_{\text{rel}} \approx 99$); IV: $68,7^\circ$ ($I_{\text{rel}} \approx 100$); V: $72,8^\circ$ ($I_{\text{rel}} \approx 24$)}. Als Nebenprodukt konnte $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ (B-Typ) identifiziert werden. Details zu diesem Experiment sind in Tab. 2.1 (Exp. Nr. 23) zusammengefasst. Das Strichdiagramm von “ $\text{Eu}^{\text{II}}_{2,5}\text{Eu}^{\text{III}}\text{OP}_2$ ” wurde auf Grundlage des Strukturmodells von $\text{Ba}^{\text{II}}_4\text{OP}_2$ {RG: *Abma* (Nr. 64), verzerrter K_2NiF_4 -Typ (s. Abb. 1.1)} berechnet.

setzt, wobei auch der angenommene Europiumunterschuss ($\text{Eu}_{3,5}\text{OP}_2$) Berücksichtigung fand. Es zeigt sich lediglich eine mäßige Übereinstimmung. Demzufolge lassen sich die Aussagen von HADENFELDT *et al.* bezüglich der Struktur von $\text{Eu}^{\text{II}}_4\text{OP}_2$ so verstehen, dass dieses Oxidphosphid in einer anderen Verzerrungsvariante des K_2NiF_4 -Strukturtyps kristallisiert als $\text{Ba}^{\text{II}}_4\text{OP}_2$. Eine mögliche Erklärung für unterschiedliche Strukturen könnte im Europiumdefizit liegen.

8 Gleichgewichtsbeziehungen im Vierstoffsystem Europium / Titan / Phosphor / Sauerstoff

Die Gleichgewichtsuntersuchungen sollten den Kenntnisstand über den Zusammensetzungsbereich zwischen den gut charakterisierten Dreistoffsystemen $\text{Eu} / \text{P} / \text{O}$ (vgl. Abschnitt 2) ^[477,572] und $\text{Ti} / \text{P} / \text{O}$ (R. GLAUM, R. GRUEHN und F. REINAUER) ^[407,464,465,473] erweitern. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse vorgestellt. Da zu Beginn dieser Arbeit erstaunlicherweise keine quarternären Phosphate mit Europium und Titan bekannt waren, lag das Hauptaugenmerk auf dem Bereich zwischen den in Abb. 8.1 hervorgehobenen Dreistoffsystemen. Im Zuge der Untersuchungen wurden einige zuvor unbekannte quarternäre Phosphate entdeckt. Diese wurden kristallographisch charakterisiert und hinsichtlich ihrer optischen und magnetischen Eigenschaften untersucht. Parallel dazu konnte ein gutes Verständnis über das Verhalten zwischen den Redoxpaaren $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$, $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ und P^0/P^{5+} in phosphatischer Matrix erlangt werden.

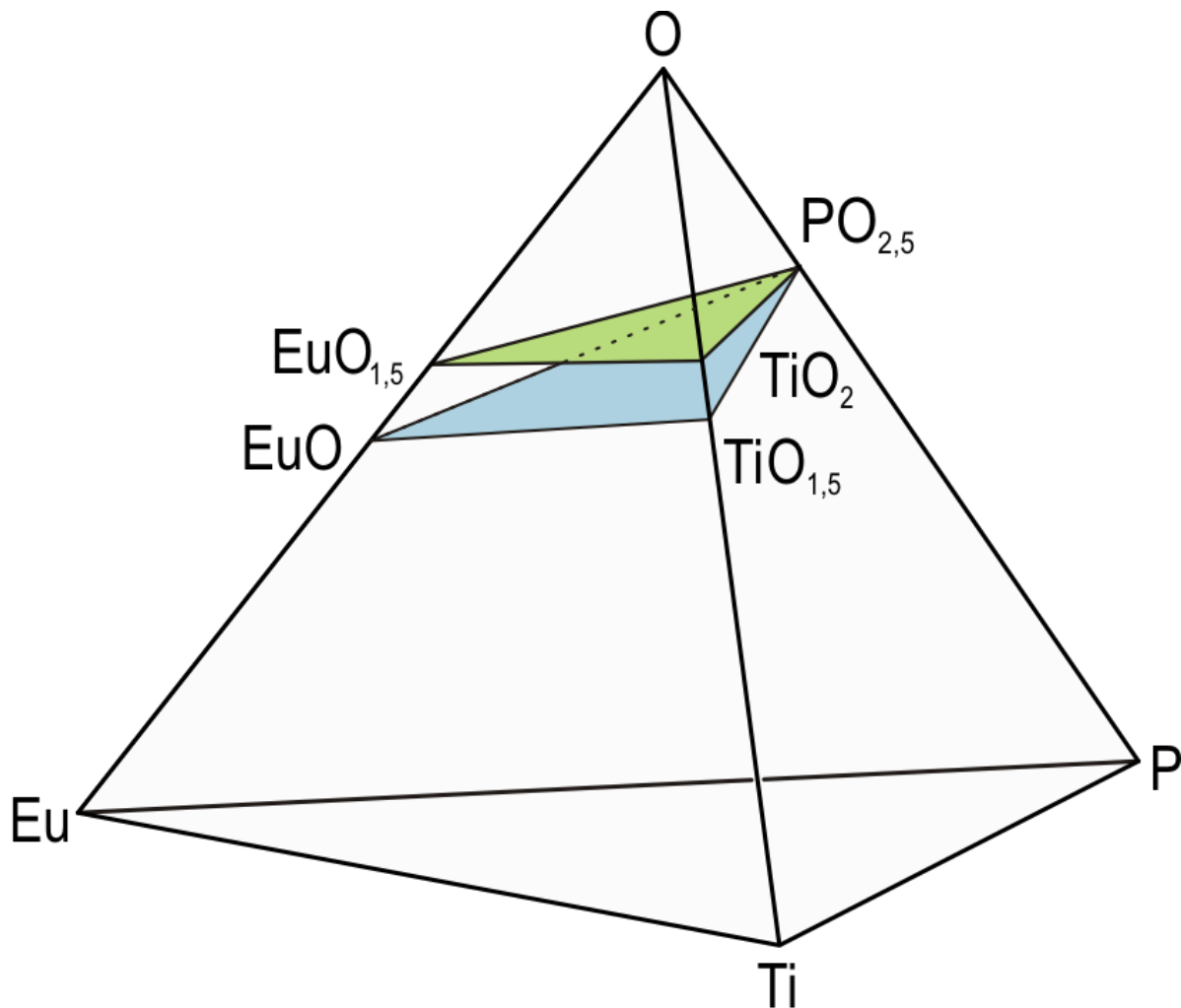


Abbildung 8.1: Die quasi-ternären Systeme $\text{EuO}_{1,5} / \text{TiO}_2 / \text{PO}_{2,5}$ (\blacktriangle) und $\text{EuO} / \text{TiO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ (\blacktriangle) im Phasentetraeder $\text{Eu} / \text{Ti} / \text{P} / \text{O}$.

8.1 Gleichgewichtsexperimente im System Europium / Titan / Phosphor / Sauerstoff

Die Ermittlung der Gleichgewichtsverhältnisse im Vierstoffsystem Eu / Ti / P / O erfolgte mittels Festkörperreaktionen in evakuierten Kieselglasampullen oder an Luft bei Temperaturen zwischen 1000 °C und 1100 °C mit variierenden Reaktionszeiten. Die Untersuchungen beschränkten sich auf Experimente mit Einwaagepunkten auf bzw. zwischen den quasi-ternären Schnitten $\text{EuO}_{1,5}$ / TiO_2 / $\text{PO}_{2,5}$ und EuO / $\text{TiO}_{1,5}$ / $\text{PO}_{2,5}$ (s. Abb. 8.2). Die experimentellen Daten zu den Gleichgewichtsuntersuchungen unter Luftausschluss sind in Tab. 8.1 zusammengefasst. In einigen Fällen wurden Experimente unterbrochen, um die Zwischenprodukte röntgenographisch zu untersuchen (s. Nr. 1 und Nr. 2). Die Experimente Nr. 7 und Nr. 15 wurden in mehreren Stufen durchgeführt. Experimente an Luft sind in Tab. 8.2 zusammengefasst. Die Auswertung erfolgte analog zu jener für das Dreistoffsystem Eu / P / O (s. Abschn. 2.2). Die Ergebnisse werden in Abschnitt 8.2 diskutiert. Auf den Einsatz von oxidationsempfindlichem Europium wurde verzichtet. Die Handhabung von Titan an Luft erwies sich dagegen als unproblematisch.

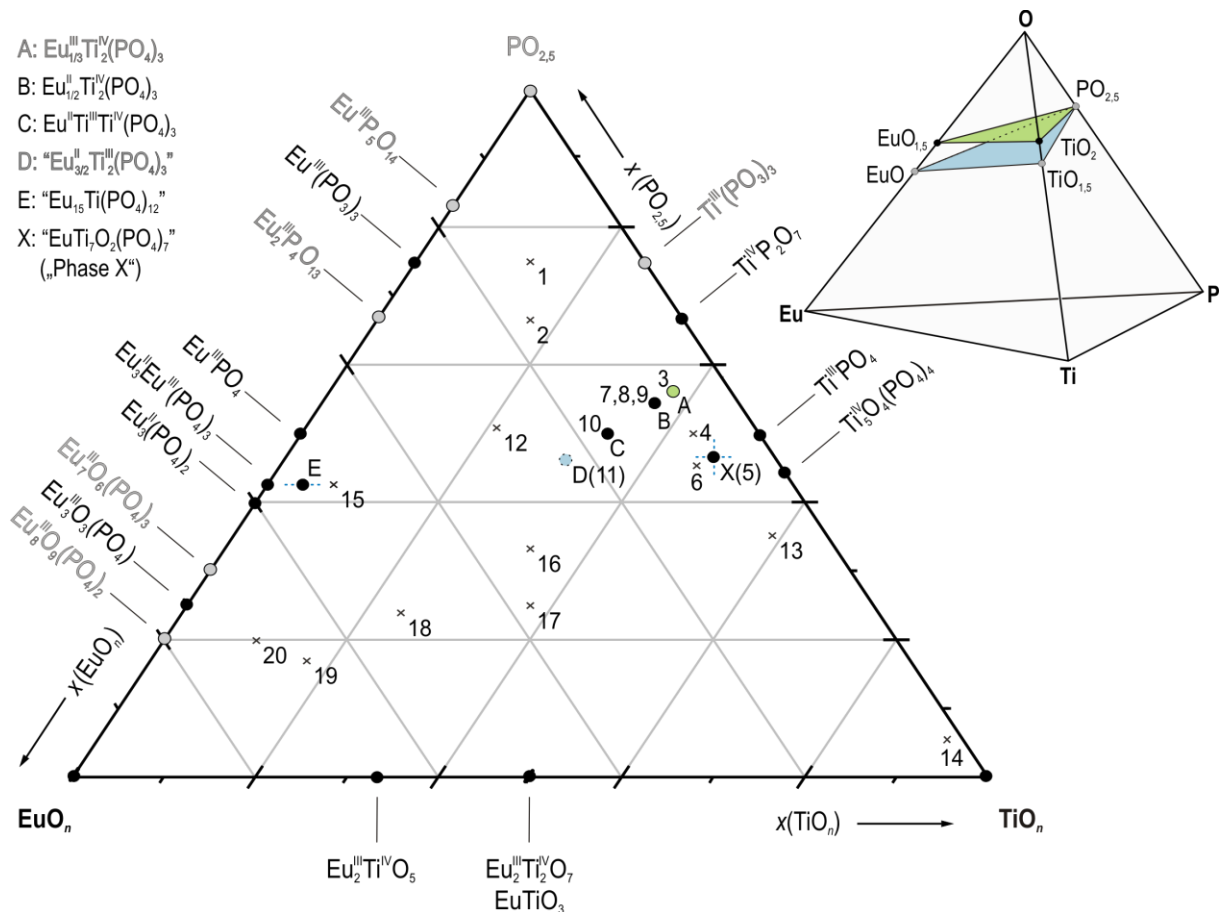


Abbildung 8.2: Einwaagepunkte der Gleichgewichtsexperimente im System Eu / Ti / P / O. Gleichgewichtsphasen sind als schwarze Punkte dargestellt (●). Bekannte Verbindungen, die bei den Bedingungen der Gleichgewichtsexperimente nicht auftraten, sind als graue Punkte (◐) dargestellt. Die Nummerierung neben den Einwaagepunkten (x) bezieht sich auf Tab. 8.1 und 8.2. Die Einwaagepunkte Nr. 3, Nr. 9 und Nr. 10 liegen im Phasendreieck $\text{EuO}_{1,5}$ / TiO_2 / $\text{PO}_{2,5}$ („volloxidiert“, ▲). Einwaagepunkt Nr. 11 liegt im Phasendreieck EuO / $\text{TiO}_{1,5}$ / $\text{PO}_{2,5}$. (▲). Alle weiteren Einwaagepunkte liegen zwischen den beiden Schnitten. Verbindung A (●) ist keine Gleichgewichtsphase. Verbindung D (●) ist unbekannt.

Tabelle 8.1: Zusammenfassung der experimentellen Daten zu den Gleichgewichtsexperimenten im Vierstoffsystem Eu / Ti / P / O, die unter Luftausschluss durchgeführt wurden. Die Reaktionstemperaturen sind mit einer Genauigkeit von etwa 20 °C angegeben. Die Guinieraufnahmen der Produkte sind in Anh. A zu finden (Abb. A9 bis A16).

Exp. Nr.	Reaktanden	<i>m</i> /mg	<i>n</i> /mmol	<i>g</i> /°C	<i>t</i> /d	Produkt (nach Guinieraufnahme) ^{a)}					
1.1 ^{b,e)}	<i>tt</i> -Eu ^{III} (PO ₃) ₃ Ti ^{III} (PO ₃) ₃	136,5 100,0	0,35 0,35	800 ^{f)}	1	<i>tt</i> -Eu ^{III} (PO ₃) ₃ (43 %) Ti ^{III} (PO ₃) ₃ (57 %)					
1.2 ^{b,e)}	Produkt aus Exp. Nr. 1.1			900 ^{g)}	1	<i>tt</i> -Eu ^{III} (PO ₃) ₃ (39 %) Ti ^{III} (PO ₃) ₃ (50 %) Ti ^{IV} P ₂ O ₇ (11 %) P ₄ (g) (roter Beschlag) ^{h)}					
1.3 ^{b,e)}	Produkt aus Exp. Nr. 1.2			1000	1	<i>tt</i> - und <i>ht</i> -Eu ^{III} (PO ₃) ₃ (3 % und 51 %) Ti ^{IV} P ₂ O ₇ (45 %) Eu ^{III} ₂ Si ^{IV} (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇) (1 %) P ₄ (g) (roter Beschlag) ^{h)}					
2.1 ^{b,e)}	<i>tt</i> -Eu ^{III} (PO ₃) ₃ Ti ^{III} PO ₄	176,7 64,9	0,45 0,45	800 ^{g)}	1	<i>tt</i> -Eu ^{III} (PO ₃) ₃ (48 %) Ti ^{III} PO ₄ (50 %) Eu ^{III} PO ₄ (2 %) P ₄ (g) (roter Beschlag) ^{h)}					
2.2 ^{b,e)}	Produkt aus Exp. Nr. 2.1			900 ^{g)}	1	<i>tt</i> -Eu ^{III} (PO ₃) ₃ (46 %) Ti ^{III} PO ₄ (32 %) Eu ^{III} PO ₄ (15 %) Ti ^{IV} P ₂ O ₇ (7 %) P ₄ (g) (roter Beschlag) ^{h)}					
2.3 ^{b,e)}	Produkt aus Exp. Nr. 2.2			1000	1	Ti ^{IV} P ₂ O ₇ (68 %) Eu ^{III} PO ₄ (32 %) P ₄ (g) (roter Beschlag) ^{h)}					
4 ^{b,e)}	Eu ^{III} PO ₄ Ti ^{III} PO ₄	97,3 329,3	0,39 2,30	650 ^{f)}	1	Eu ^{II} Ti ^{III} Ti ^{IV} (PO ₄) ₃ (58 %) Ti ^{III} PO ₄ (42 %)					
800 ^{g)}				1							
900 ^{g)}				1							
1000				14							
5.1 ^{b,e)}	Eu ^{II} Ti ^{III} Ti ^{IV} (PO ₄) ₃ Ti ^{III} PO ₄ Ti ^{IV} O ₂	60,7 65,2 9,3	0,11 0,45 0,11	1100	2	„Phase X“ ⁱ⁾ Ti ^{III} PO ₄ (<i>I</i> _{max} = 17 %) unbekannte Phase (<i>I</i> _{max} = 10 %)					
5.2 ^{b,e)}						Produkt aus Exp. Nr. 5.1 Iod	75,9 11,2	1100	1	„Phase X“ ⁱ⁾ Ti ^{III} PO ₄ (<i>I</i> _{max} = 17 %)	
6 ^{b,e)}										Eu ^{III} ₂ O ₃ Ti ^{III} PO ₄	58,6 238,1
7.1 ^{c,d,j)}	Eu ^{III} ₂ O ₃ Ti ^{IV} O ₂ (NH ₄) ₂ HPO ₄	499,9 851,0 2251,5	1,42 10,65 17,05	200 650	½ ½	keine Guinieraufnahme					

- Fortsetzung von Tabelle 8.1 -

7.2 ^{b,e,l,m)}	Produkt aus Exp. Nr. 7.1 Ti	34,3	0,71	1100	15	„Phase X“ ⁱ⁾ Eu ^{II} Ti ^{III} Ti ^{IV} (PO ₄) ₃ Ti ^{IV} P ₂ O ₇
8.1 ^{b,e,n)}	Eu ^{III} PO ₄ Ti ^{III} PO ₄ Ti ^{IV} P ₂ O ₇ Ti ^{IV} O ₂	248,5 143,8 446,5 80,4	1,01 1,01 2,01 1,01	1100	2	Eu ^{II} _{1/2} Ti ^{IV} ₂ (PO ₄) ₃ (67 %) Ti ^{IV} P ₂ O ₇ (26 %) Ti ^{IV} ₅ O ₄ (PO ₄) ₄ (7 %)
8.2 ^{b,e,o)}	Eu ^{III} PO ₄ Ti ^{III} PO ₄ Ti ^{IV} P ₂ O ₇ Ti ^{IV} O ₂	39,1 22,6 63,2 12,6	0,16 0,16 0,28 0,16	1100	2	Eu ^{II} _{1/2} Ti ^{IV} ₂ (PO ₄) ₃ (97 %) Ti ^{IV} ₅ O ₄ (PO ₄) ₄ (3 %)
11 ^{b,e)}	Eu ^{II} ₃ (PO ₄) ₂ Ti ^{III} PO ₄	80,73 71,42	0,13 0,50	1100	2	Ti ^{IV} O ₂ (47 %) Eu ^{III} PO ₄ (34 %) Eu ^{II} Ti ^{III} Ti ^{IV} (PO ₄) ₃ (19 %) P ₄ (g) (roter Beschlag) ^{h)}
12 ^{b,e)}	Eu ^{III} ₂ O ₃ Ti ^{III} (PO ₃) ₃ Ti ^{IV} P ₂ O ₇	140,8 76,1 71,1	0,40 0,32 0,27	1100	2	Eu ^{III} PO ₄ (70 %) Eu ^{II} _{1/2} Ti ^{IV} ₂ (PO ₄) ₃ (30 %)
13 ^{b,e)}	Eu ^{II} _{1/2} Ti ^{IV} ₂ (PO ₄) ₃ ^{o)} Ti ^{IV} O ₂	57,4 55,5	0,13 0,69	1100	2	Ti ^{IV} O ₂ (74 %) Ti ^{III} Ti ^{IV} ₃ O ₃ (PO ₄) ₃ (11 %) Eu ^{II} _{1/2} Ti ^{IV} ₂ (PO ₄) ₃ (8 %) Eu ^{III} PO ₄ (7 %)
14 ^{b,e)}	Eu ^{II} Ti ^{III} Ti ^{IV} (PO ₄) ₃ Ti ^{IV} O ₂	18,1 117,1	0,03 1,46	1100 ⁿ⁾	2	Ti ^{IV} O ₂ (95 %) Eu ^{II} Ti ^{III} Ti ^{IV} (PO ₄) ₃ (5 %)
15.1 ^{c,d,e,j)}	<i>tt</i> -Eu ^{III} (PO ₃) ₃ Eu ^{III} ₂ O ₃ Ti ^{IV} P ₂ O ₇ (NH ₄) ₂ HPO ₄	129,6 351,9 73,9 44,0	0,33 1,00 0,33 0,33	200 650	1/2 1/2	keine Guinieraufnahme
15.2 ^{e,k)}	Produkt aus Exp. Nr. 15.1 H ₂ (g)			900	1	keine Guinieraufnahme P ₄ (g) (roter Beschlag im Reduktionsrohr)
15.3 ^{b,e)}	Produkt aus Exp. Nr. 15.2			1100	2	Eu ^{II} ₃ (PO ₄) ₂ (60 %) „Eu ^{II} ₁₃ Eu ^{III} ₂ Ti ^{IV} (PO ₄) ₁₂ “ (24 %) ⁱ⁾ Eu ^{II} Ti ^{IV} O ₃ (16 %)
16 ^{b,e)}	Eu ^{III} ₂ O ₃ Ti ^{III} PO ₄	145,2 117,8	0,41 0,82	1100	2	Eu ^{III} PO ₄ (38 %) „Eu ^{II} ₁₃ Eu ^{III} ₂ Ti ^{IV} (PO ₄) ₁₂ “ (36 %) ⁱ⁾ Ti ^{III} ₂ Ti ^{IV} ₅ O ₁₃ (26 %)
17 ^{b,e)}	Eu ^{II} ₃ (PO ₄) ₂ Ti ^{IV} O ₂	215,3 79,9	0,33 1,00	1100	2	Eu ^{II} ₃ Eu ^{III} (PO ₄) ₃ (65 %) Ti ^{IV} O ₂ (26 %), Eu ^{II} Ti ^{IV} O ₃ (9 %)
18 ^{b,e)}	Eu ^{III} ₂ O ₃ Ti ^{III} PO ₄	290,3 117,8	0,82 0,82	1100	2	Eu ^{II} ₂ Ti ^{IV} ₂ O ₇ (50 %) Eu ^{II} ₃ Eu ^{III} (PO ₄) ₃ (30 %) Eu ^{II} Ti ^{IV} O ₃ (12 %) Eu ^{III} PO ₄ (8 %)

- Fortsetzung von Tabelle 8.1 -

19 ^{b,e)}	Eu ^{III} ₂ O ₃ Ti ^{III} PO ₄	290,3 55,3	0,82 0,39	1100	2	Eu ^{III} ₃ O ₃ (PO ₄) (27 %) Eu ^{III} ₂ Ti ^{IV} ₂ O ₇ (24 %) Eu ^{III} ₂ O ₃ (B- und C-Typ) (8 und 23 %) Eu ^{III} ₃ (PO ₄) ₂ (10 %) Eu ^{III} ₂ Ti ^{IV} O ₅ (8 %)
20 ^{b,e)}	Eu ^{III} ₃ (PO ₄) ₂ Eu ^{III} ₂ O ₃ Ti ^{IV} O ₂	150,2 174,9 19,8	0,23 0,50 0,25	1100	2	Eu ^{III} ₃ (PO ₄) ₂ (54 %) Eu ^{III} ₂ O ₃ (B- u. C-Typ) (3 und 27 %) Eu ^{III} Ti ^{IV} O ₃ (5 %) Eu ^{III} ₂ Ti ^{IV} O ₅ (11 %)

^{a)} Massenanteile in Prozent aus halbquantitativer Analyse mit dem Programm MATCH!.^{[517] b)} Experiment in evakuierter Quarzglasampulle. ^{c)} Experiment an Luft. ^{d)} Reaktion im Platintiegel. ^{e)} Verriebenes und pelletiertes Reaktionsgemenge. ^{f)} Nur Edukte in Guinieraufnahme erkennbar. ^{g)} Partielle Umsetzung des Reaktionsgemenges: Edukt(e) sowie Produkt(e) in Guinieraufnahme erkennbar. ^{h)} Bei Abkühlung an Luft bildete sich ein roter Beschlag an den Ampullenenden [P₄(g) ⇌ 4 P(s, rot)]. ⁱ⁾ Für die Produktgemenge aus den Experimenten 5, 6 und 7 war eine Analyse bezüglich der Zusammensetzung nicht möglich, da für „Phase X“ kein Strukturmodell existiert und im Programm MATCH!^[517] kein Eintrag erstellt werden konnte. Für „Eu^{III}₁₃Eu^{III}₂Ti^{IV}(PO₄)₁₂“ wurde in MATCH!^[517] ein Eintrag mit Strukturdaten aus der Kristallstrukturverfeinerung in dieser Arbeit erstellt. ^{j)} Zersetzung von Diammoniumhydrogenphosphat an Luft (Heizrate: Δg/h ≈ 30 °C). ^{k)} Experiment in feuchtem Wasserstoffstrom (Reduktionsofen (s. Abschn. 15.6)). ^{l)} Titanpulver (s. Tab. B38) wurde nach Zersetzung von Diammoniumhydrogenphosphat zugegeben. ^{m)} Es war eine Phasenseparation unter dem Lichtmikroskop erkennbar: farblose Kristalle (transparent) und schwarze Kristalle. ⁿ⁾ Einwaage Exp. Nr. 8.1: „Eu_{1/2}Ti₂(PO₄)₃“. ^{o)} Einwaage Exp. Nr. 8.2: „Eu_{1/2}Ti_{1,9}(PO₄)₃“ (5 % Unterschuss an Titan im Vergleich zu Exp. Nr. 8.1). Das Produkt aus Exp. Nr. 8.2 diente in Exp. Nr. 13 als Edukt.

Tabelle 8.2: Zusammenfassung der experimentellen Daten zu den Gleichgewichtsexperimenten im quasi-ternären System EuO_{1,5} / TiO₂ / PO_{2,5} (Experimente an Luft). Die Reaktionstemperaturen sind mit einer Genauigkeit von etwa 20 °C angegeben. Die Guinieraufnahmen der Produkte sind in Anh. A zu finden (Abb. A9 bis A16).

Exp. Nr.	Reaktanden	m /mg	n /mmol	g /°C	t /d	Produkt (nach Guinieraufnahme) ^{a)}
3 ^{b,c)}	Eu ^{III} ₂ O ₃ Ti ^{IV} O ₂ (NH ₄) ₂ HPO ₄	58,6 159,7 396,2	0,17 2,00 3,00	200 ^{e)} 650 ^{e)} 1100 ^{d)}	½ ½ 2	Ti ^{IV} P ₂ O ₇ (47 %) Ti ^{IV} ₅ O ₄ (PO ₄) ₄ (29 %) Eu ^{III} PO ₄ (24 %)
9 ^{b,c)}	Eu ^{III} _{1/2} Ti ^{IV} ₂ (PO ₄) ₃ ^{f)}	128,3	0,28	1100	1	Ti ^{IV} ₅ O ₄ (PO ₄) ₄ (48 %) Eu ^{III} PO ₄ (34 %) „Eu ^{III} _{1/3} Ti ^{IV} ₂ (PO ₄) ₃ “ (10 %) Ti ^{IV} P ₂ O ₇ (8 %)
10 ^{b,c)}	Eu ^{III} Ti ^{III} Ti ^{IV} (PO ₄) ₃	116,7	0,22	1100	¼	Eu ^{III} PO ₄ (43 %) Ti ^{IV} ₅ O ₄ (PO ₄) ₄ (36 %) „Eu ^{III} _{1/3} Ti ^{IV} ₂ (PO ₄) ₃ “ (19 %) Ti ^{IV} P ₂ O ₇ (2 %)
21.1 ^{b,c,d,g)}	Produkt aus Exp. Nr. 5.1 („Phase X“)	51,4		1100	5 min	Ti ^{IV} ₅ O ₄ (PO ₄) ₄ (27 %) „Eu ^{III} _{1/3} Ti ^{IV} ₂ (PO ₄) ₃ “ (24 %) Ti ^{IV} P ₂ O ₇ (21 %) Ti ^{IV} O ₂ (15 %) Eu ^{III} PO ₄ (13 %)
21.2 ^{b,c,d,g)}	Produkt aus Exp. Nr. 21.1			1100	¼	Ti ^{IV} ₅ O ₄ (PO ₄) ₄ (35 %) Ti ^{IV} P ₂ O ₇ (27 %) Ti ^{IV} O ₂ (21 %) Eu ^{III} PO ₄ (17 %)

^{a)} Massenanteile in Prozent aus halbquantitativer Analyse mit dem Programm MATCH!.^{[517] b)} Experiment an Luft. ^{c)} Reaktion im Platintiegel. ^{d)} Verriebenes und pelletiertes Reaktionsgemenge. ^{e)} Zersetzung von Diammoniumhydrogenphosphat an Luft (Heizrate: Δg/h ≈ 30 °C). ^{f)} s. Exp. Nr. 8.2 in Tab. 8.1. ^{g)} Das Produkt aus Exp. Nr. 5 enthielt neben „Phase X“ (Hauptprodukt) auch geringe Mengen an Ti^{III}PO₄ (I_{max} = 17 %) und einer weiteren unbekannt Phase (I_{max} = 10 %).

8.2 Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen

8.2.1 Gleichgewichtsbeziehungen im volloxidierten Bereich des Vierstoffsystems Eu / Ti / P / O

Die Gleichgewichtsbeziehungen im quasi-ternären System $\text{EuO}_{1,5} / \text{TiO}_2 / \text{PO}_{2,5}$ bei 1100°C wurden ermittelt. Abbildung 8.3 zeigt die Ergebnisse. Das analog zum literaturbekannten $\text{La}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ [443] (NASICON-Strukturfamilie) erwartete Phosphat $\text{Eu}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (Verbindung A) trat bei den Gleichgewichtsexperimenten niemals auf. Stattdessen wurden Gemenge aus $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$, $\text{Ti}^{\text{IV}}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ erhalten (s. Gl. 8.1, Exp. Nr. 3 in Tab. 8.2). Experimente zur Oxidation von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (Verbindung C; vgl. Abschn. 8.2.2) an Luft bei 1100°C lieferten allerdings Hinweise auf $\text{Eu}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$. Dieses Phosphat konnte so aber nur neben den Nachbarphasen $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_2$ {bei kurzen Temperzeiten (vgl. Abb. 9.1)} oder neben $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$, $\text{Ti}^{\text{IV}}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ {bei längeren Temperzeiten, s. Exp. Nr. 10 in Tab. 8.2 und Abb. A12} erhalten werden. Experimente zur Oxidation von $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ und „Phase X“ (reduziertes quarternäres Phosphat) an Luft führten ebenfalls zu diesen Reaktionsprodukten (s. Exp. Nr. 9 und Nr. 21 in Tab. 8.2). Es ist unklar, ob $\text{Eu}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ als thermodynamisch metastabiler Feststoff

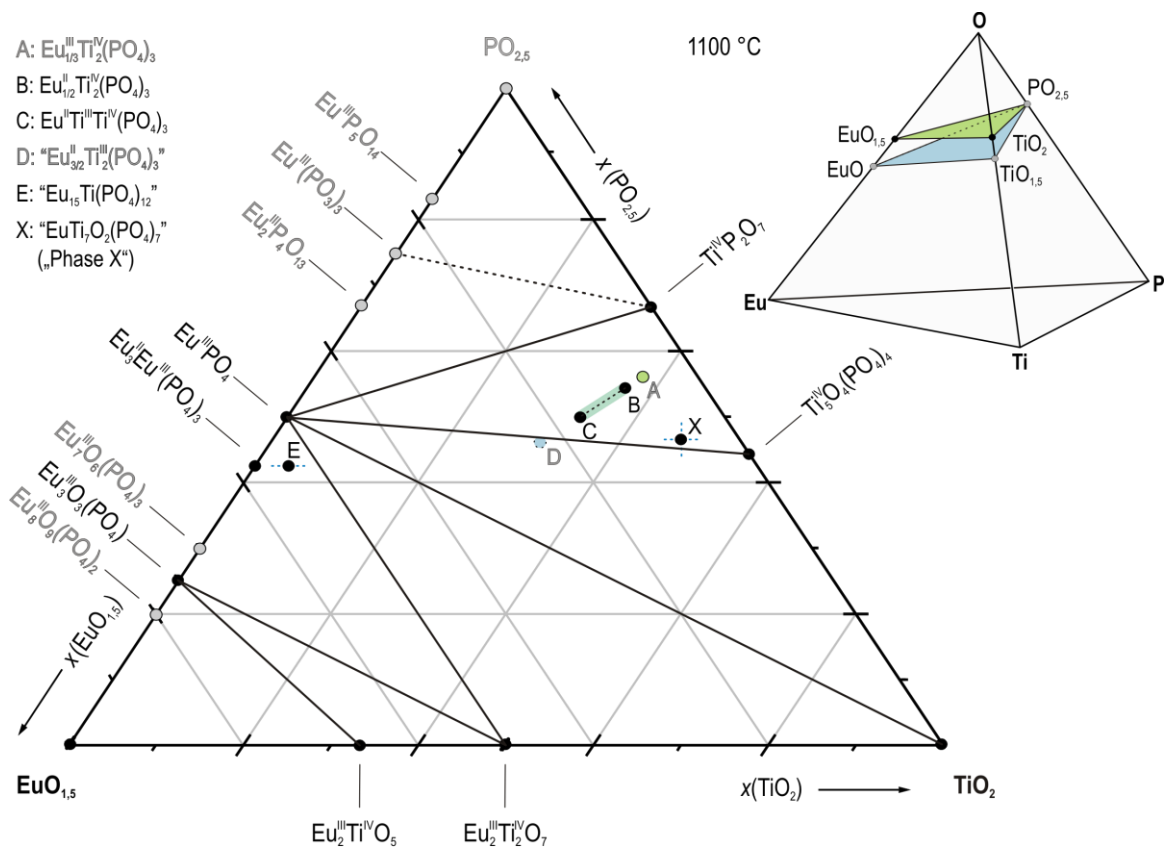
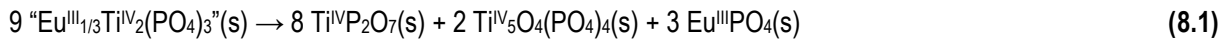


Abbildung 8.3: Gleichgewichtsphasen (●) und deren Gleichgewichtsbeziehungen (—) im quasi-ternären System $\text{EuO}_{1,5} / \text{TiO}_2 / \text{PO}_{2,5}$ (▲) bei $T \approx 1100^\circ\text{C}$. Bekannte Verbindungen, die bei den Bedingungen der Gleichgewichtsexperimente nicht auftraten, sind als Punkte (●) mit grauer Beschriftung dargestellt. Verbindung A (●) ist keine Gleichgewichtsphase. Verbindung D (●) ist unbekannt. Die Punkte B, C, D, E und X liegen unterhalb des dargestellten Dreiecks. Einige der Gleichgewichtslinien werden in Abschn. 8.2.2 erläutert.

anzusehen ist, oder aufgrund eines engen thermischen Existenzbereichs Probleme bei der Synthese bereitet. Die Gitterparameter von $\text{Eu}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ wurden durch Indizierung einer Röntgenpulveraufnahme bestimmt $\{a = 8,312(2) \text{ \AA} \text{ und } c = 22,14(1) \text{ \AA}\}$ und ähneln erwartungsgemäß denen von $\text{La}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ {RG: $R\bar{3}$ (Nr. 148), $a = 8,26988(9) \text{ \AA}$, $c = 22,3573(4) \text{ \AA}$ }.^[443] Die Untersuchungen lieferten keine Hinweise auf weitere quarternäre Phasen im System $\text{EuO}_{1,5} / \text{TiO}_2 / \text{PO}_{2,5}$.

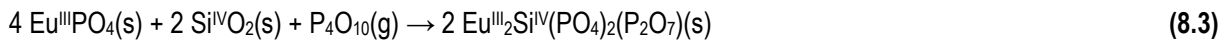


8.2.2 Gleichgewichtsbeziehungen im „reduzierten“ Bereich des Vierstoffsystems Eu / Ti / P / O zwischen den quasi-ternären Schnitten $\text{EuO}_{1,5} / \text{TiO}_2 / \text{PO}_{2,5}$ und $\text{EuO} / \text{TiO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$

In diesem Bereich wurden bei Temperaturen zwischen 800 bis 1100 °C drei bislang unbekannte, feste Gleichgewichtsphasen identifiziert. Die erste, bereits in Abschnitt 8.2.1 erwähnte Phase gehört zur *NASICON*-Strukturfamilie und erstreckt sich über den Zusammensetzungsbereich von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (**C**) bis $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (**B**). Für das zweite quarternäre Phosphat (vgl. Abschn. 9.3), im weiteren als „Phase **X**“ bezeichnet, wurde die Zusammensetzung im Bereich $\text{EuTi}_7\text{O}_3(\text{PO}_4)_7$ eingegrenzt. Die Indizierung der Pulveraufnahme resultierte in einer hexagonalen Elementarzelle mit $a = 14,721(3) \text{ \AA}$ und $c = 7,118(2) \text{ \AA}$ (s. Tab. B24). Schließlich wurde ein Europium und Titan enthaltendes Phosphat mit der Zusammensetzung $\text{Eu}_{15}\text{Ti}(\text{PO}_4)_{12}$ (**E**) identifiziert, das wie das gemischtvalente Europium(II,III)-phosphat $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ zur *Eulytin*-Strukturfamilie^[88,89] (vgl. Abschn. 1.4) gehört und mit diesem vermutlich eine Mischkristallreihe bildet. Zusätzlich zu den neuen Phosphaten wurden in weiten Bereichen des quarternären Systems die Gleichgewichtsbeziehungen und damit die komplexen Redoxverhältnisse zwischen $\text{Eu}^{2+} / \text{Eu}^{3+}$, $\text{Ti}^{3+} / \text{Ti}^{4+}$ und $\text{P}^0 / \text{P}^{5+}$ geklärt.

1) Die thermische Zersetzung von $\text{Ti}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ beginnt in geschlossenen, evakuierten Ampullen bei etwa 800 °C im Rahmen einer Redoxreaktion mit der Bildung von festem $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ und einer Gleichgewichtsgasphase aus P_4 und P_4O_{10} (s. Gl. 8.2). $\text{Ti}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ liegen bei Temperaturen bis zu 800 °C in geschlossenen Ampullen nebeneinander vor. Beginnend bei $\vartheta \approx 900 \text{ °C}$ wandelte sich die metastabile Form des *catena*-Metaphosphats, *tt*- $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$, langsam und irreversibel in die thermodynamisch stabile Modifikation um. Nach eintägigem Tempern bei 1100 °C lag in aller Regel ausschließlich *ht*- $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ in den Reaktionsgemengen vor. Die thermische Zersetzung von $\text{Ti}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ wirkt stabilisierend auf $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ im Vergleich zur Synthese an Luft, da die Zersetzung zum Pyrophosphat $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ (s. Gl. 8.2) offenbar einen ausreichend hohen P_4O_{10} -Dampfdruck in den Ampullen bewirkte. Dieser wirkte der Zersetzung von $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ zu $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{g})$ nach Gl. 2.6 (vgl. Abschn. 2.2) entgegen. Es wurden weder Hinweise auf eine Mischkristallbildung noch auf eine Redoxreaktion zwischen den beiden Metaphosphaten beobachtet (s. Exp.: Nr. 1.1 bis Nr. 1.3 in Tab. 8.1). Bei Temperaturen um $\vartheta \approx 1100 \text{ °C}$ schmolzen die Pellets

partiell auf. An den Kontaktstellen führte dies zu starkem Angriff der Ampullenwand. Dabei wurde als Folge in einigen Fällen $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Si}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ als Nebenprodukt nachgewiesen (vgl. Gl. 8.3).



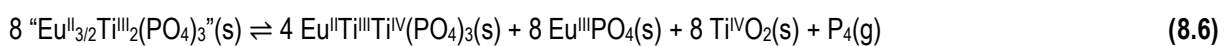
2) $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{Ti}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (s. Exp.: Nr. 2.3 in Tab. 8.1) reagieren bei $\vartheta \approx 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ entsprechend Gl. 8.4. Im Unterschied zu $\text{Ti}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ begünstigt $\text{Ti}^{\text{III}}\text{PO}_4$ die Zersetzung von $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ zu $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$. $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ dient als Phosphatquelle bei der Bildung von stabilem Titan(IV)-pyrophosphat („Umphosphatierung“).



3) Bei Reaktionen zwischen $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{Ti}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ sowie zwischen $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{Ti}^{\text{III}}\text{PO}_4$ wurde P^{5+} durch Ti^{3+} zu $\text{P}_4(\text{g})$ reduziert. Ein davon abweichendes Redoxverhalten zeigte sich bei Reaktionen zwischen $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und $\text{Ti}^{\text{III}}\text{PO}_4$. Dabei wurde keine Redoxreaktion zwischen Ti^{3+} und P^{5+} beobachtet, sondern zwischen Ti^{3+} und Eu^{3+} . Offenbar ist das Verhältnis Metall / Phosphor in den Phosphaten ausschlaggebend für das Verhalten zwischen den Redoxpaaren $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$, $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ und P^0/P^{5+} . Als Produkt der Reaktion zwischen $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und $\text{Ti}^{\text{III}}\text{PO}_4$ resultiert das gemischtvalente Phosphat $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (NASICON-Strukturtyp ^[241]). Gleichung 8.5 zeigt das Ergebnis eines Experiments mit $n(\text{Ti}^{\text{III}})/n(\text{Eu}) = 6/1$ in der Einwaage (s. Exp. Nr. 4 in Tab. 8.1). Des Weiteren koexistiert $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ mit $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$, „Phase X“, $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_2$ und $\text{P}_4(\text{g})$ (Exp. Nr. 7 und Nr. 11 in Tab. 8.1, s. Abb. 8.2 und 8.5).



4) Wie sich bei einem Experiment mit der Einwaage „ $\text{Eu}^{\text{II}}_{3/2}\text{Ti}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ “ (**D** in Abb. 8.2 (Exp. Nr. 11 in Tab. 8.1), hypothetisch: „vollbesetzter“ NASICON-Strukturtyp) zeigte, wirkten sowohl Ti^{3+} als auch Eu^{2+} reduzierend auf P^{5+} . Als Reaktionsprodukte resultierten $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$, $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_2$ und $\text{P}_4(\text{g})$ (s. Gl. 8.6). Im quasi-binären System „ $\text{Eu}^{\text{II}}_{3/2}\text{Ti}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ “ / „ $\text{Eu}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ “ stellt $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (**C** in Abb. 8.5) demzufolge das Phosphat mit dem höchstmöglichen Gehalt an Eu^{2+} und Ti^{3+} dar. Die NASICON-artige Phase ist bis zu einer Zusammensetzung von „ $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ “ (**B**) thermodynamisch stabil (Homogenitätsgebiet **B–C**, s. Abb. 8.4). Das im pulverförmigem Zustand dunkelbraune Phosphat „ $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ “ koexistiert mit $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$, $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ti}^{\text{IV}}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$, $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ (R2-Phase) und $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_2$ (s. Exp. Nr. 8, 12 und 13 in Tab. 8.1).



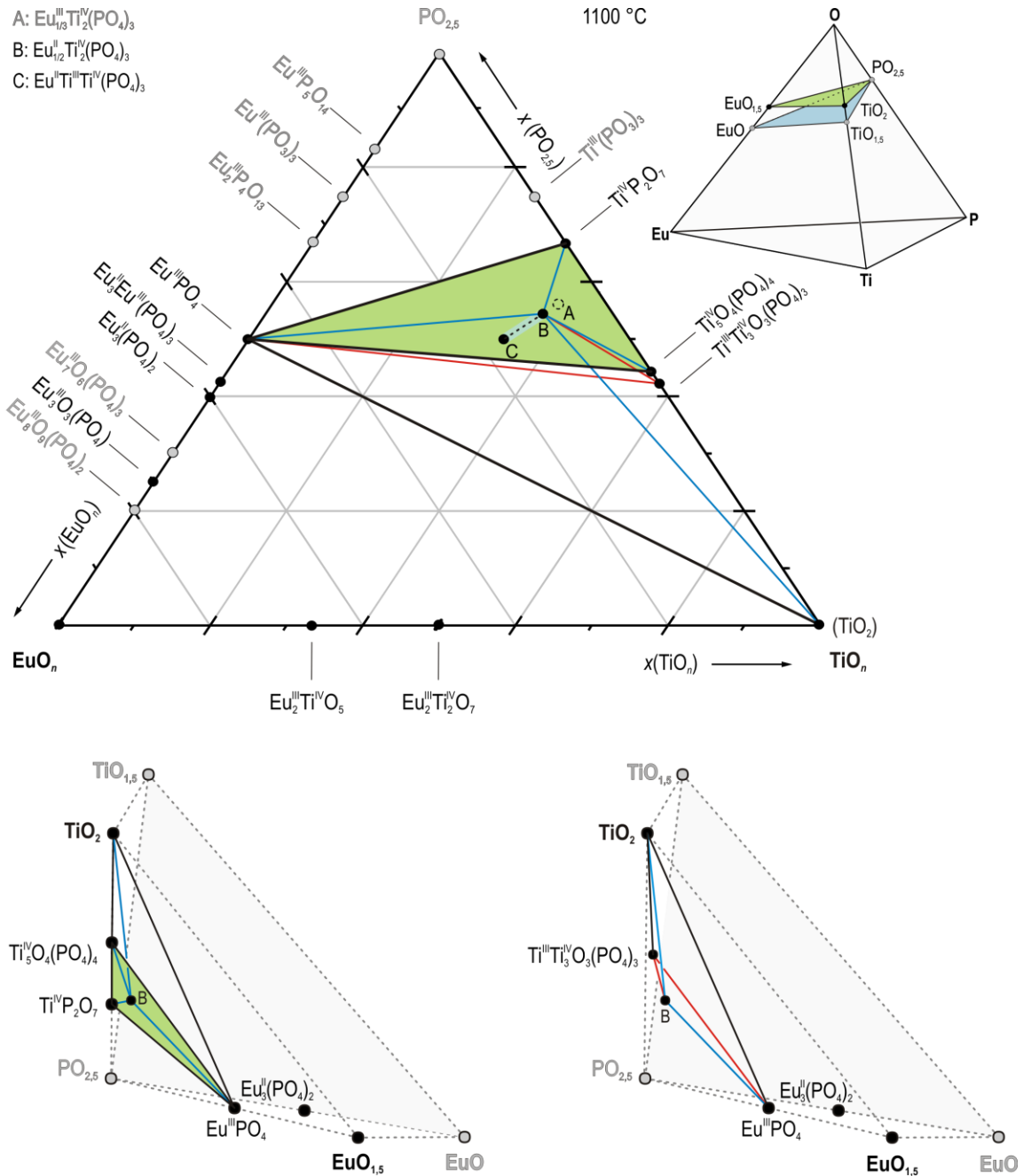
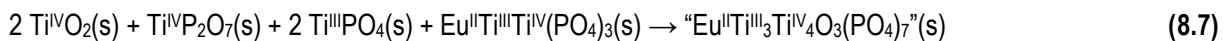


Abbildung 8.4: Die Gleichgewichtsbeziehungen von $\text{Eu}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (B) bei $\vartheta \approx 1100$ °C. Gleichgewichtsphasen sind als schwarze Punkte dargestellt (●). Bekannte Verbindungen, die bei den Bedingungen der Gleichgewichtsexperimente nicht auftraten, sind in den Phasendreiecken als graue Punkte (●) dargestellt. Die farbigen Gleichgewichtslinien verlaufen unterhalb der grünen Dreiecksfläche. Die quasi-ternären Systeme $\text{EuO}_{1,5} / \text{TiO}_2 / \text{PO}_{2,5}$ (▲) und $\text{EuO} / \text{TiO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ (▲) sind im unteren Bildbereich perspektivisch dargestellt.

5) Ein Experiment mit dem Einwaagepunkt $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{III}}_{10}\text{O}_3(\text{PO}_4)_{10}$ (s. Exp. Nr. 6 in Tab. 8.1) bei $\vartheta \approx 1100\text{ }^\circ\text{C}$ lieferte Hinweise auf eine bislang unbekannte Verbindung („Phase X“, s. Abschn. 9.3). Als Produkt resultierte ein Gemenge aus $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ti}^{\text{III}}\text{PO}_4$, $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_2$ und „Phase X“. In nahezu reiner Form wurde „Phase X“ bei einem Experiment mit der Einwaage $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}_5\text{Ti}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_7$ (X in Abb. 8.2, s. Exp. Nr. 5 in Tab. 8.1) erhalten. Die exakte Zusammensetzung von „Phase X“ wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht bestimmt. Aufgrund der beobachteten Gleichgewichtsbeziehungen dieser Verbindung (blaue Linien in Abb. 8.5) wird davon ausgegangen, dass sich „Phase X“ ausgehend von $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_2$, $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ti}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ phasenrein synthetisieren lässt (s. exemplarisch Gl. 8.7).



6) Untersuchungen zum quasi-binären System $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ / $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{Ti}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ bestätigten die Existenz eines orangefarbenen Phosphats mit Europium und Titan (EDX), das in der kubischen *Eulytin*-Struktur kristallisiert. Aufgrund der Redoxaktivität von Europium und Titan kamen mehrere Zusammensetzungen für das Phosphat in Frage. Eine davon stellte $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{Ti}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (vollredzierte Form) dar. Bei Ex-

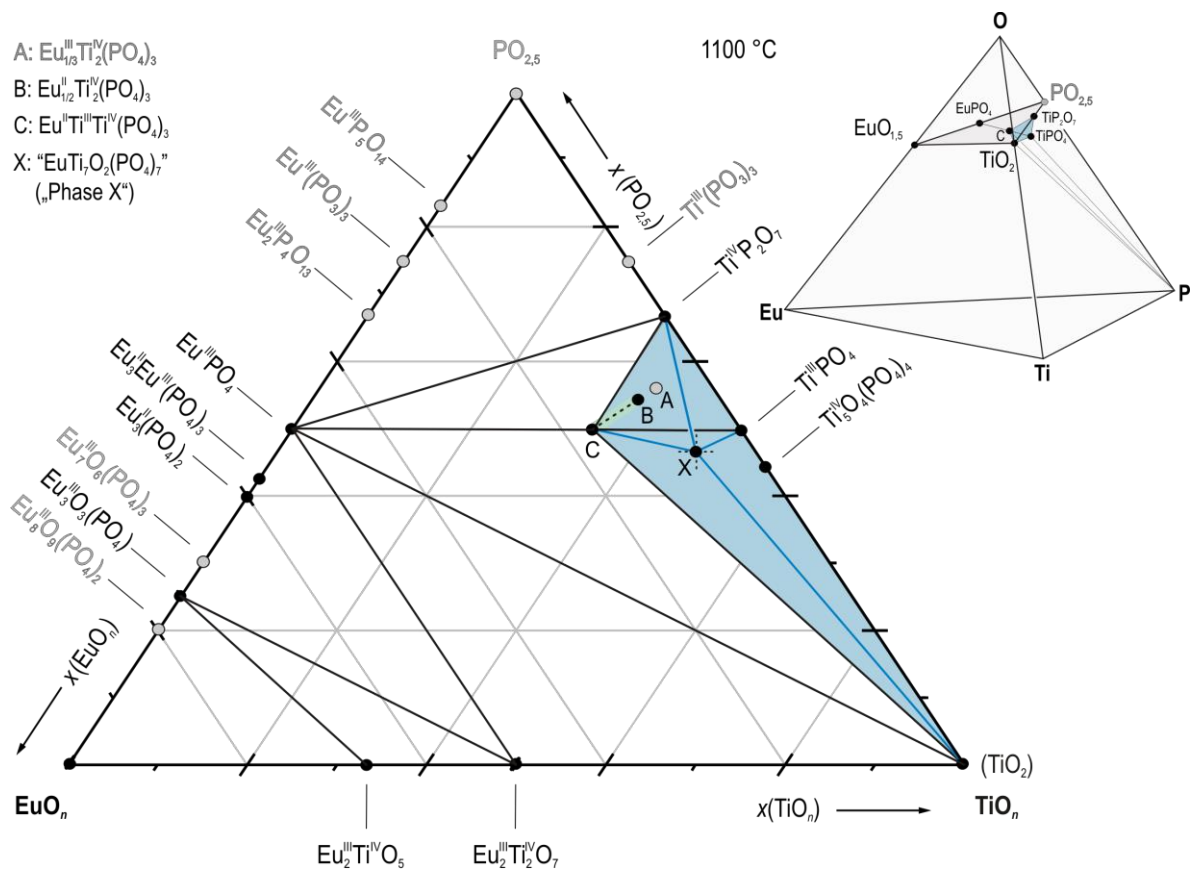


Abbildung 8.5: Gleichgewichtsbeziehungen von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (C) und „Phase X“ bei $\vartheta \approx 1100\text{ }^\circ\text{C}$. Gleichgewichtsphasen sind als schwarze Punkte dargestellt (●). Bekannte Verbindungen, die bei den Bedingungen der Gleichgewichtsexperimente nicht auftraten, sind in den Phasendreiecken als graue Punkte (◐) dargestellt. Die blauen Gleichgewichtslinien verlaufen innerhalb des blau hervorgehobenen Zusammensetzungsbereichs (A und B liegen außerhalb). Im Phasentetraeder $\text{Eu} / \text{Ti} / \text{P} / \text{O}$ sind die Gleichgewichtslinien zwischen $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ti}^{\text{III}}\text{PO}_4$, $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_2$ und $\text{P}_4(\text{g})$ zu sehen.

perimenten mit entsprechender Einwaage (vgl. Exp. Nr. 1 und 2 in Tab. 12.1, s. Gl. 8.8) entstanden beim Abschrecken an Luft jedoch kirschrote bis orangefarbene Beschläge in den Ampullen. Die Guinieraufnahmen der Produktbodenkörper belegten $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ als Hauptprodukt neben der kubischen Eulytinphase. Diese Beobachtung deutete auf eine andere Zusammensetzung für das Phosphat mit *Eulytin*-Struktur hin

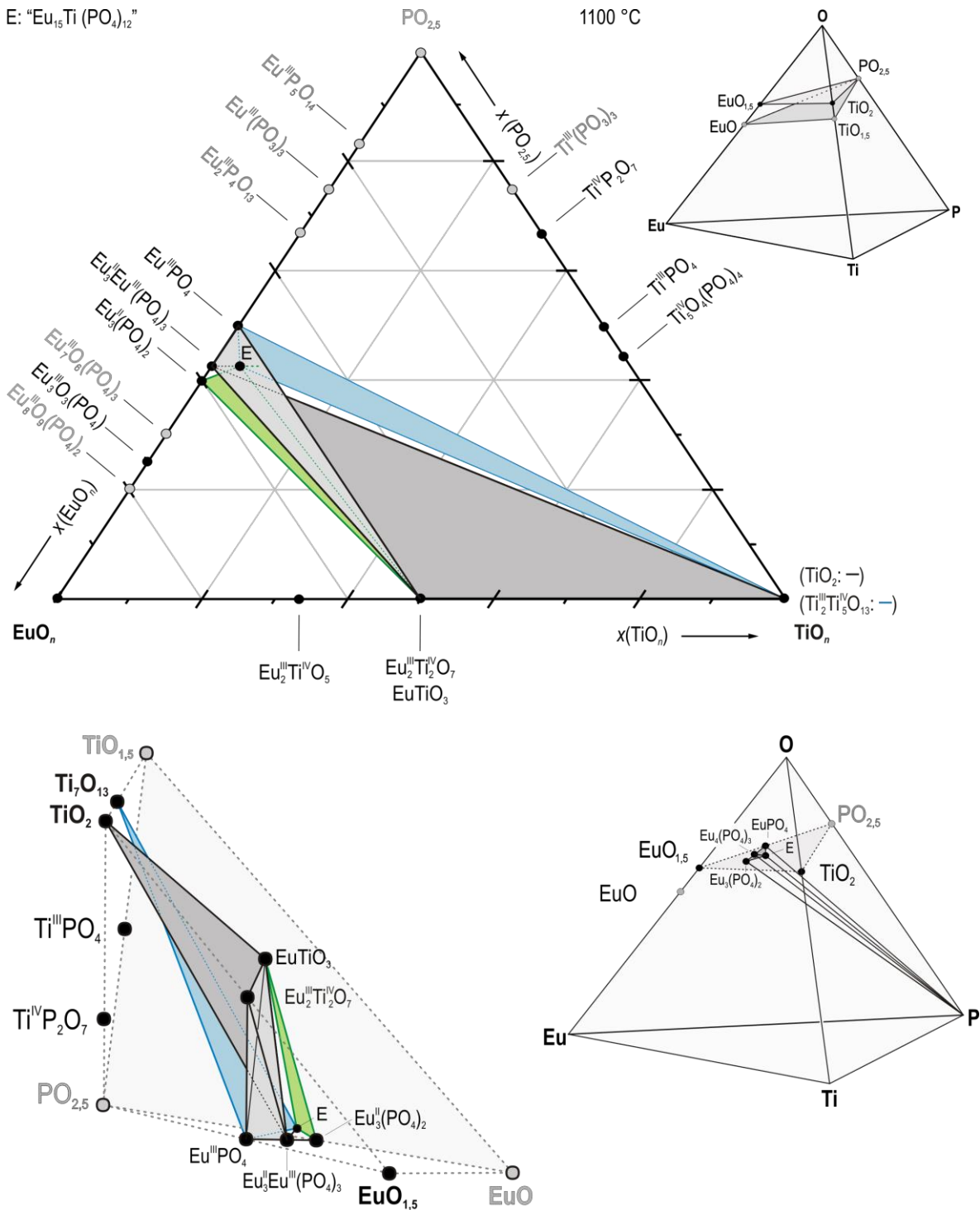
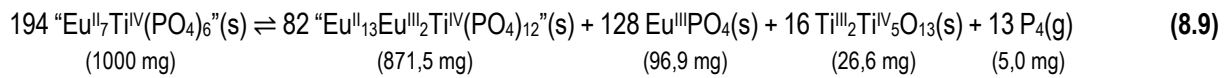


Abbildung 8.6: Gleichgewichtsbeziehungen von $“\text{Eu}_{13}\text{Eu}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}”$ (E) und $\text{Eu}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ im Vierstoffsystem $\text{Eu} / \text{Ti} / \text{P} / \text{O}$ bei $g \approx 1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Gleichgewichtsphasen sind als schwarze Punkte dargestellt (\bullet). Bekannte Verbindungen, die bei den Bedingungen der Gleichgewichtsexperimente nicht auftraten, sind als graue Punkte (\circ) dargestellt. Der Bereich zwischen den quasi-ternären Systeme $\text{EuO}_{1.5} / \text{TiO}_2 / \text{PO}_{2.5}$ und $\text{EuO} / \text{TiO}_{1.5} / \text{PO}_{2.5}$ ist im unteren Bildbereich perspektivisch dargestellt.

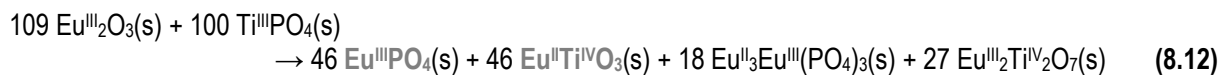
{z. B.: "Eu^{II}₇Ti^{IV}(PO₄)₆"}. Die Experimente mit einem $n(\text{Eu})/n(\text{Ti})$ -Verhältnis von 7 in der Einwaage (vgl. Exp. Nr. 3 und 4 in Tab. 12.1, s. Gl. 8.9) führten zu vergleichbaren Resultaten. Das größere Verhältnis $n(\text{Eu})/n(\text{Ti})$ führte jedoch zur starken Abnahme des Gewichtsanteils von Eu^{III}PO₄ im Produktgemenge. Es wird angenommen, dass bei den beschriebenen Experimenten ein weiteres Produkt entstand. Dabei könnte es sich um das gemischtvalente Titanoxid Ti^{III}₂Ti^{IV}₅O₁₃ gehandelt haben (s. Exp. Nr. 16 in Tab. 8.1, vgl. Abschn. 12.3.1). Die Ursache für das Fehlen von Reflexen des Oxids in den Pulveraufnahmen der Produktbodenkörper lag vermutlich im geringen Massenanteil (s. Massenangaben unter Gl. 8.9). Die Synthese einer guinierreinen Probe der Verbindung mit *Eulytin*-Struktur gelang durch die Umsetzung von Ausgangsgemengen mit Zusammensetzungen im Mischkristallbereich zwischen "Eu^{II}₇Ti^{IV}(PO₄)₆" und Eu^{III}₃Eu^{III}(PO₄)₃ bzw. zwischen "Eu^{II}₇Ti^{IV}(PO₄)₆" und Eu^{III}₃(PO₄)₂ (vgl. Exp. Nr. 6 bzw. 7 in Tab. 12.1). Auf Grundlage der geschilderten experimentellen Beobachtungen und von EDX-Analysen (Resultat: $13,3 < n(\text{Eu})/n(\text{Ti}) < 15,5$) an Einkristallen des Phosphats, wird angenommen, dass die Zusammensetzung zwischen "Eu^{II}₁₀Eu^{III}-Ti^{IV}(PO₄)₉" und "Eu^{II}₁₃Eu^{III}₂Ti^{IV}(PO₄)₁₂" (E in Abb. 8.2) liegt. Die im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Gleichgewichtsbeziehungen der im *Eulytin*-Strukturtyp kristallisierenden Phase sind in Abb. 8.6 zusammengefasst (vgl. Exp. Nr. 15 und Nr. 16 in Tab. 8.1).



7) Eu^{III}(PO₄)₂ und Ti^{IV}O₂ koexistieren nicht bei $\vartheta \approx 1100$ °C (s. Nr. 17 in Tab. 8.1). Das Glühen eines Gemenges dieser Verbindungen mit der Zusammensetzung "Eu^{III}₃Ti^{IV}₃O₆(PO₄)₂" führte zu den Reaktionsprodukten Eu^{III}₃Eu^{III}(PO₄)₃, Eu^{II}Ti^{IV}O₃ und Ti^{IV}O₂ (s. Abb. 8.6). Ein weiteres Reaktionsprodukt war vermutlich P₄(g) (s. Gl. 8.10).

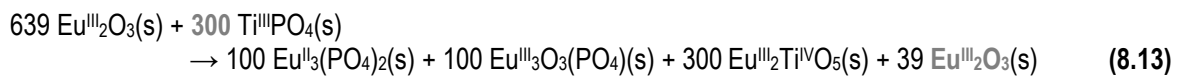


8) Das binäre System Ti^{III}PO₄ / Eu^{III}₂O₃ wurde ebenfalls untersucht. Bei einer Einwaage mit $n(\text{Ti})/n(\text{Eu}) = 0,5$ wurde eine Reaktion entsprechend Gl. 8.11 erwartet. Es wurde jedoch ein Produktgemenge erhalten, dessen Guinieraufnahme Reflexe von Eu^{III}₃Eu^{III}(PO₄)₃, Eu^{III}PO₄, Eu^{II}Ti^{IV}O₃ und Eu^{II}₂Ti^{IV}₂O₇ zeigte (s. Exp. Nr. 18 in Tab. 8.1). Vermutlich wurde der berechnete Einwaagepunkt in der Praxis knapp verfehlt. Bereits ein geringer Titanunterschuss im Vergleich zur berechneten Einwaage (z. B. $n(\text{Ti})/n(\text{Eu}) \approx 0,46$) führt zu den beobachteten Reaktionsprodukten (nach Gl. 8.12, vgl. Abb. 8.6). Bei einem Experiment mit höhe-

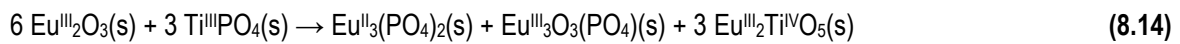


rem Anteil an Europium in der Einwaage (s. Exp. Nr. 19 in Tab. 8.1 mit $n(\text{Ti})/n(\text{Eu}) = 0,235$) wurde ein Gemenge aus $\text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$, $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_5$ und $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ erhalten. Fünf Produkte stehen im Widerspruch zur GIBBS'schen Phasenregel.^[483] Aufgrund der Einwaage wurde eine Reaktion nach Gl. 8.13 mit den vier Produkten $\text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$, $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_5$ und $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ erwartet. Die Bildung von $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_2\text{O}_7$ (als „fünftes Produkt“) wurde auf Inhomogenitäten im pelletierten Reaktionsgemenge zurückgeführt. Nach der Reaktion waren viele mikroskopisch kleine Risse im Pellet zu erkennen, die vermutlich zu räumlich separierten Bereichen mit leicht variierender Zusammensetzung geführt haben. Der Vergleich zwischen Gl. 8.13, Gl. 8.14 und Gl. 8.15 zeigt, dass im Einwaagebereich $0,235 \leq n(\text{Ti})/n(\text{Eu}) \leq 0,258$ drei Reaktionen zwischen $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ und $\text{Ti}^{\text{III}}\text{PO}_4$ möglich sind. In Abb. 8.7 sind die Resultate zusammengefasst.

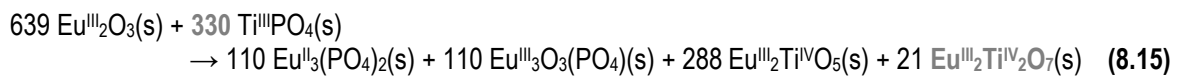
- $n(\text{Ti}):n(\text{Eu}) \approx 0,235$ („berechnet“, roter Tetraeder in Abb. 8.7)



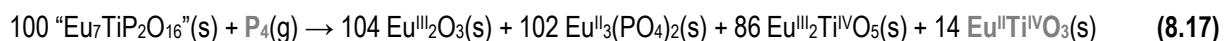
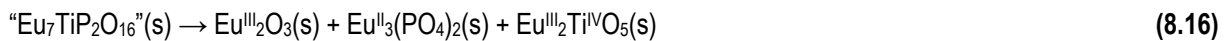
- $n(\text{Ti}):n(\text{Eu}) = 0,250$ (Einwaagepunkt im System $\text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2 / \text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4) / \text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_5$)



- $n(\text{Ti}):n(\text{Eu}) \approx 0,258$ (grüner Tetraeder in Abb. 8.7)



9) Die Koexistenz von $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ und $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_3$ bei $\mathcal{G} \approx 1100$ °C bestätigte sich bei einem Experiment (Nr. 20 in Tab. 8.1) mit der Einwaage „ $\text{Eu}_7\text{TiP}_2\text{O}_{16}$ “ (Dreistoffsystem $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3 / \text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2 / \text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_5$). Es wurde eine Reaktion gemäß Gl. 8.16 erwartet. Mit Hilfe der Guinieraufnahme des erhaltenen Produktbodenkörpers konnte zusätzlich zu den erwarteten Verbindungen das ternäre Oxid $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_3$ identifiziert werden. Möglicherweise führte eine Kontamination der Edukte, zum Beispiel durch roten Phosphor (wurde des Öfteren am Arbeitsplatz eingesetzt), zur Verschiebung des Einwaagepunktes in den Bereich $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3 / \text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2 / \text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_5 / \text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_3$ (hellblauer Tetraeder in Abb. 8.7). Wie anhand von Gl. 8.17 (exemplarisch) deutlich wird, hätten bereits geringe Mengen an $\text{P}_4(\text{g})$ dafür ausgereicht.



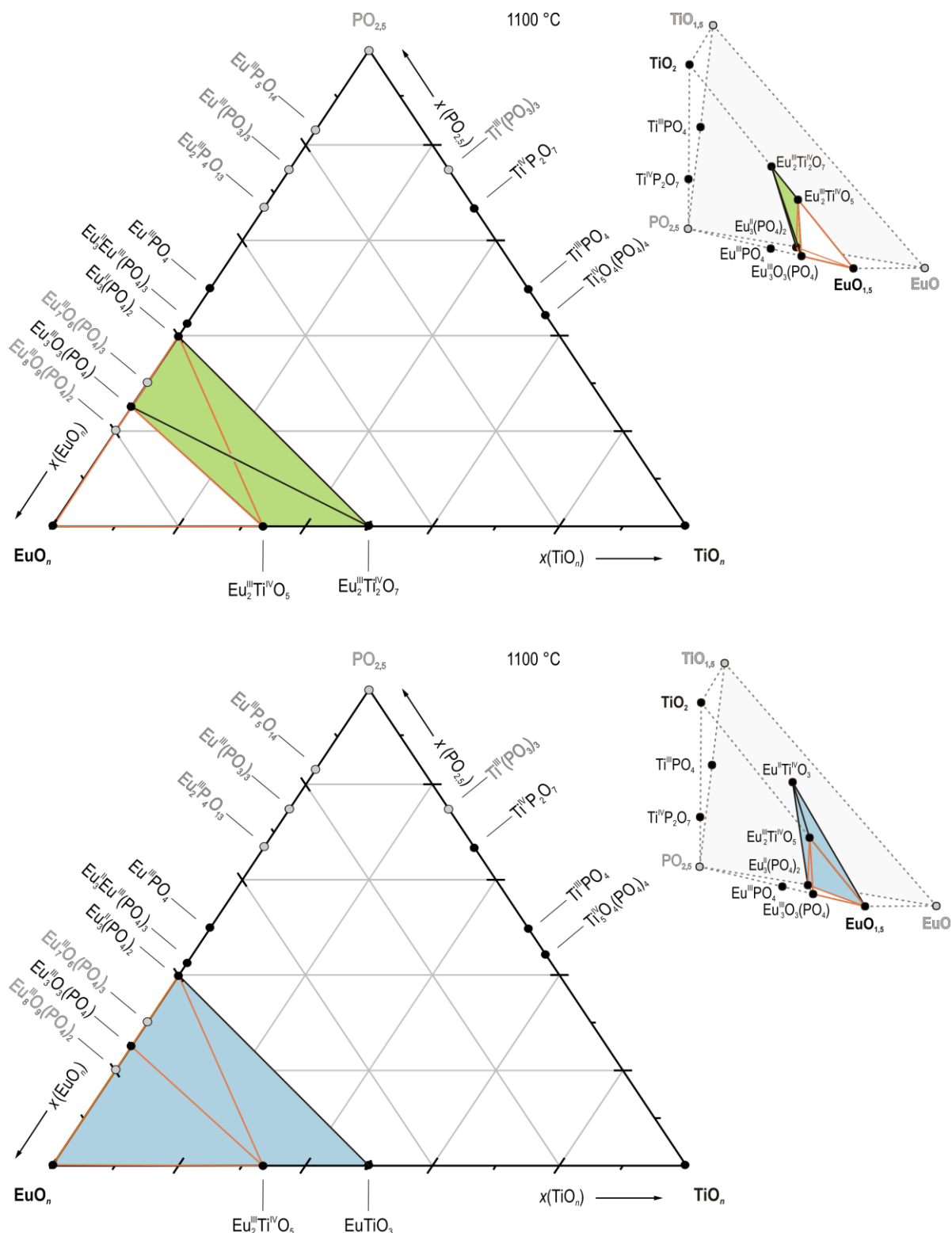


Abbildung 8.7: Gleichgewichtsbeziehungen zwischen $\text{Eu}^{\text{III}}\text{O}_3$ und Phasen aus dem System Eu / Ti / O bei $\vartheta \approx 1100 \text{ °C}$. Gleichgewichtsphasen sind als schwarze Punkte dargestellt (●). Bekannte Verbindungen, die bei den Bedingungen der Gleichgewichtsexperimente nicht auftraten, sind in den Phasendreiecken als graue Punkte (●) dargestellt. Die quasi-ternären Systeme $\text{EuO}_{1.5} / \text{TiO}_2 / \text{PO}_{2.5}$ und $\text{EuO} / \text{TiO}_{1.5} / \text{PO}_{2.5}$ sind zusätzlich perspektivisch dargestellt.

9 Synthese der quarternären Phosphate aus dem System Eu / Ti / P / O

9.1 $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ und “ $\text{Eu}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ ” (NASICON-Strukturfamilie)

Phasenreine Pulver von Europium(II)-titan(III,IV)-orthophosphat $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ konnten aus $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und $\text{Ti}^{\text{III}}\text{PO}_4$ nach Gl. 9.1 erhalten werden (s. Abb. 9.1). Dabei wurde das sorgfältig verriebene und pelletierte Reaktionsgemenge für mindestens einen Tag bei $\vartheta \approx 1000$ °C in einer evakuierten Kieselglasampulle gegläht. Die Reaktion zwischen $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (farblos) und $\text{Ti}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (grün) setzte merklich im Temperaturbereich zwischen 800 °C und 900 °C ein (farbliche Änderung des Bodenkörpers von hellgrün nach schwarz).



Plättchenförmige Einkristalle dieses Phosphats (s. Abb. 10.1, Farbe: schwarz) konnten durch endothermen chemischen Transport ($T_2 \rightarrow T_1$, mit $T_2 > T_1$) erhalten werden. Dafür wurde ein guinierreines Pulver von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ($m \approx 200$ mg) pelletiert und zusammen mit jeweils etwa 25 mg Iod und $\text{Pt}^{\text{II}}\text{Br}_2$ (Mineralisatoren) im Temperaturgradienten 1050 \rightarrow 950 °C gegläht. Innerhalb von 16 Tagen schieden sich auf der Senkenseite viele schwarze Plättchen ab, die sich durch fünfprozentige, wässrige Fluorwasserstofflösung von der Glaswand lösen ließen. Überraschend wirkten die Mineralisatoren lediglich im Verbund. Sie führten zu starkem Ampullenangriff. Bei separiertem Einsatz von Iod oder $\text{Pt}^{\text{II}}\text{Br}_2$ wurde unter vergleichbaren Bedingungen kein entsprechender Transport festgestellt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte der Transportmechanismus nicht aufgeklärt werden.

Das dunkelbraune Europium(II)-titan(IV)-orthophosphat $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ konnte ausgehend von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$, $\text{Ti}^{\text{III}}\text{PO}_4$, $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_2$ (im molaren Verhältnis 1:1:2:1) als Hauptprodukt neben $\text{Ti}^{\text{IV}}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ synthetisiert werden. Dabei wurde das sorgfältig verriebene und pelletierte Reaktionsgemenge für zwei Tage bei $\vartheta \approx 1100$ °C in einer evakuierten Kieselglasampulle gegläht (s. Exp. Nr. 8.1 in Tab. 8.1). Die Reaktion zwischen den Edukten setzte bei Temperaturen oberhalb von 800 °C ein, was am Auftreten des intensivsten Reflexes von $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ in den Pulverdiffraktogrammen der Zwischenprodukte zu erkennen war. Ein nahezu phasenreines Produkt (s. Abb. 9.1) wurde bei fünfprozentigem Unterschuss an Titan in der Einwaage erhalten (s. Exp. Nr. 8.2 in Tab. 8.1 mit $n(\text{Ti})/n(\text{Eu}) = 3,8$). Geeignete Kristalle dieses Phosphats für eine Einkristallstrukturanalyse konnten nicht erhalten werden.

Das farblose Europium(III)-titan(IV)-orthophosphat “ $\text{Eu}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ ” war entgegen der anfänglichen Vermutung nicht auf direktem Wege aus $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$, $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_2$ und $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ bzw. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ zugänglich. Experimente mit entsprechenden Einwaagen bei $\vartheta \approx 1100$ °C an Luft führten zu Produktmengen aus $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$, $\text{Ti}^{\text{IV}}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ und $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ (s. Exp. Nr. 3 in Tab. 8.2 und Gl. 8.1). Das farblose Phosphat konnte le-

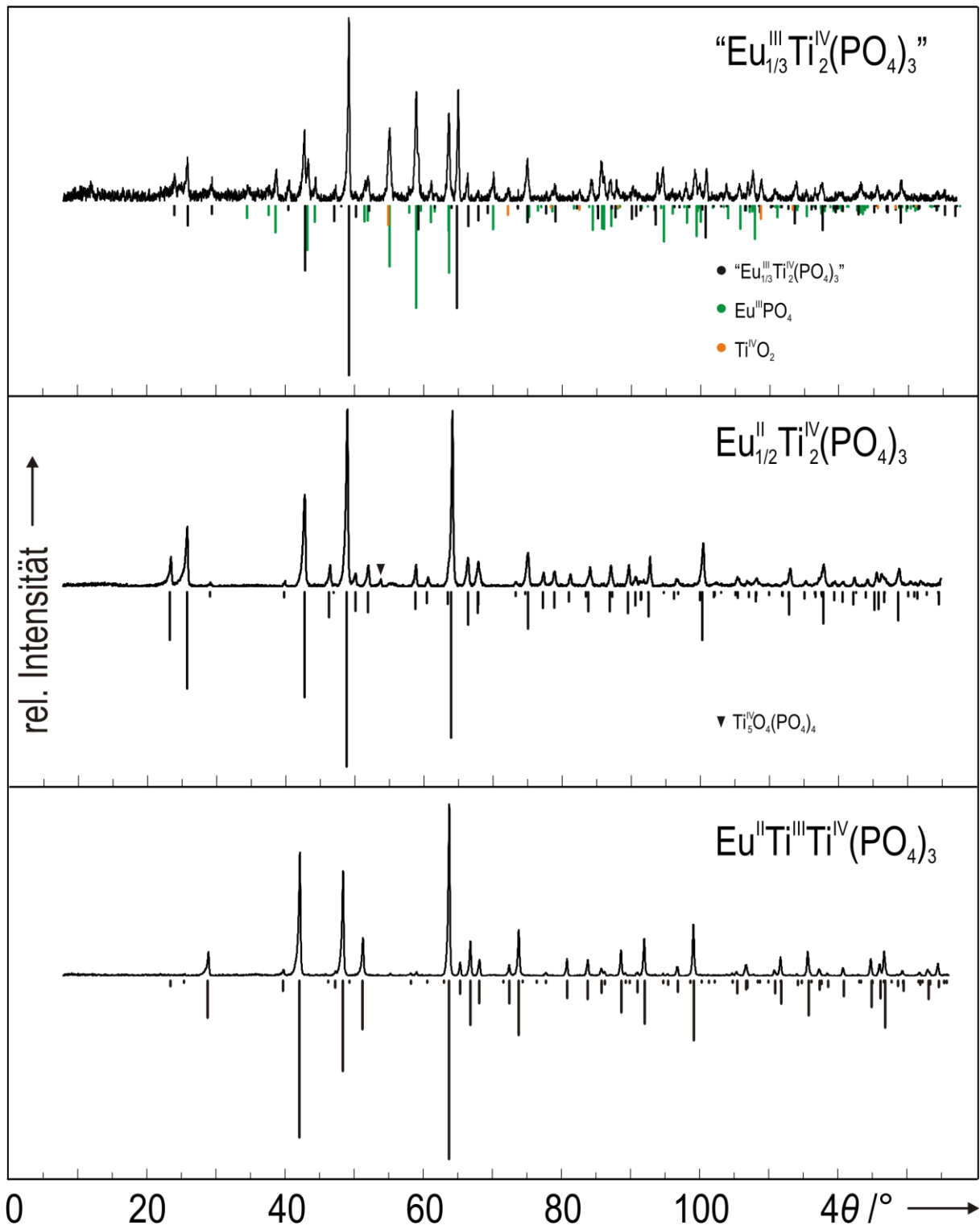
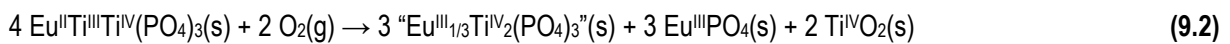


Abbildung 9.1: IP-Guinieraufnahmen (Cu-K α_1) der Phosphate Eu^{II}Ti^{III}Ti^{IV}(PO₄)₃, “Eu^{III}_{1/3}Ti^{IV}₂(PO₄)₃” und Eu^{II}_{1/2}Ti^{IV}₂(PO₄)₃ (Mitglieder der NASICON Strukturfamilie [241]). Die Probe von Eu^{II}_{1/2}Ti^{IV}₂(PO₄)₃ (Farbe des Pulvers: dunkelbraun) enthielt eine geringe Menge Ti₅O₄(PO₄)₄ (▼) als Verunreinigung. “Eu^{III}_{1/3}Ti^{IV}₂(PO₄)₃” (farbloses Pulver) wurde durch fünfminütiges Glühen von phasenreinem, schwarzem Eu^{II}Ti^{III}Ti^{IV}(PO₄)₃ bei 1100 °C an Luft erhalten. Das Strichdiagramm von Eu^{II}Ti^{III}Ti^{IV}(PO₄)₃ wurde auf Grundlage der Kristallstrukturverfeinerung in dieser Arbeit simuliert, von Eu^{III}PO₄ nach MULLICA *et al.*, [20] von Ti^{IV}O₂ (*Rutil*) nach HENDERSON *et al.*, [289] von Eu^{II}_{1/2}Ti^{IV}₂(PO₄)₃ nach Pb^{II}_{1/2}Ti^{IV}₂(PO₄)₃ [429] und von “Eu^{III}_{1/3}Ti^{IV}₂(PO₄)₃” nach La^{III}_{1/3}Ti^{IV}₂(PO₄)₃ [443] (mit angepassten Gitterparametern, s. Tab. 10.8).

diglich durch Glühen von $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (Farbe: dunkelbraun), $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (Farbe: schwarz) und „Phase X“ (Farbe: schwarz) an Luft bei $\vartheta \approx 1100\text{ °C}$ als Bestandteil von Produktgemengen erhalten werden (s. Tab. 8.2, Anhang A: Abb. A11, A12 und A16). Beim Glühen von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ wurde bereits nach fünf Minuten ein Teil der Probe für eine Guinieraufnahme entnommen. Diese Aufnahme ist in Abb. 9.1 zu sehen. Bereits nach so kurzer Zeit wurde $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ vollständig zu $\text{Eu}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ oxidiert. Als Nebenprodukte konnten zunächst $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_2$ identifiziert werden (s. Gl. 9.2). Nach längerer Reaktionszeit (6 h) waren auch Reflexe von $\text{Ti}^{\text{IV}}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ sowie $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ (s. Gl. 8.1) im Pulverdiffraktogramm des Reaktionsgemenges zu erkennen (s. Abb. A12 in Anhang A). Die erwähnten Proben mit $\text{Eu}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ enthielten keine Einkristalle. Ein Syntheseweg zum Erhalt phasenreiner Pulver wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden.



9.2 $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ (Eulytin-Strukturfamilie)

Während der Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse im System Eu / Ti / P / O zeigte sich, dass dieses quarternäre Phosphat weder durch $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Ti}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ noch durch $\text{Eu}^{\text{II}}_7\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_6$ richtig beschrieben wird, da Experimente mit entsprechenden Einwaagen (s. Gl. 8.7 und 8.8, s. Exp. Nr. 1 bis Nr. 4 in Tab. 12.1) bei $\vartheta \approx 1100\text{ °C}$ zu Produktbodenkörpern mit $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ als Nebenphase führten (s. Abb. 9.3). Zusätzlich bildete sich $\text{P}_4(\text{g})$, was an kirschroten bis orangefarbenen Beschlägen in den abgekühlten Ampullen zu erkennen war (s. Abb. 9.2). Mit steigendem Verhältnis $n(\text{Eu})/n(\text{Ti})$ in der Einwaage nahm der Nebenproduktanteil deutlich ab. Letztendlich führte eine Einwaage im Zusammensetzungsbereich zwischen $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Eu}^{\text{II}}_7\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_6$ zum Erhalt eines guinierreinen Pulvers vom Phosphat (s. Abb. 9.3). Das Phosphat kristallisierte besonders gut aus, wenn es zusammen mit Phosphor (rot) und Iod (Mineralisatoren ^[509]) geglüht wurde. Bei Verwendung von Quarzglasampullen (Länge: 10–12 cm, Durchmesser:



Abbildung 9.2: Roter Beschlag $\{\text{P}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{P}(\text{s})\}$ in Kieselglasampulle nach Beendigung eines Experiments mit der Einwaage $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Ti}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (s. Exp. Nr. 1 in Tab. 12.1).

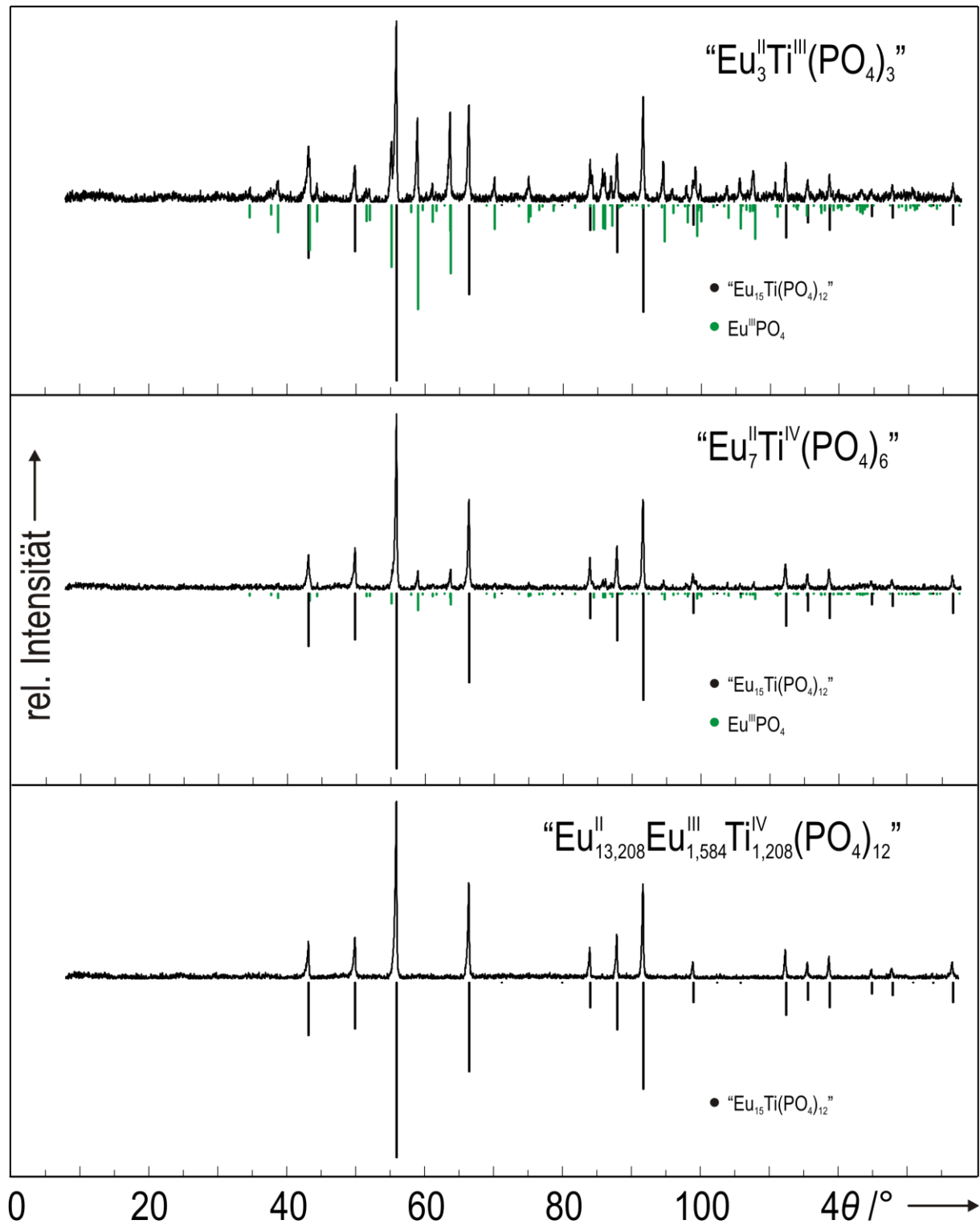


Abbildung 9.3: IP-Guinieraufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha_1$) der Reaktionsprodukte, die bei Experimenten mit den Einwaagen $\text{Eu}_3\text{Ti}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (Exp. Nr. 1 in Tab. 12.1, s. Gl. 8.7), $\text{Eu}_7\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_6$ (Exp. Nr. 3 in Tab. 12.1, s. Gl. 8.8) und $\text{Eu}_{7+3x}^{\text{II}}\text{Eu}_x^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{6+3x}$ ($x \approx 1,311$) (Exp. Nr. 7 in Tab. 12.1) erhalten wurden. Mit steigendem Verhältnis $n(\text{Eu})/n(\text{Ti})$ in der Einwaage sank der Anteil der Nebenprodukte $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und $\text{P}_4(\text{g})$ (s. Abb. 9.2). Das Strichdiagramm von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ wurde nach MULLICA *et al.* [20] simuliert, von $\text{Eu}_{13}\text{Eu}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ auf Grundlage der Einkristallstrukturanalyse in dieser Arbeit.

1 cm) wurden gewöhnlicherweise 50 bis 150 mg des Mineralisators ($m^{(P)}/m^{(l)} > 5$) eingesetzt. Die erhaltenen Kristalle dieses Phosphats waren transparent und wiesen eine dunkelorangene Farbe auf (s. Abb. 10.5). EDX-Analysen an fünf ausgewählten Einkristallen, die bei einem Kristallisationsexperiment erhalten wurden (Produkt aus Exp. Nr. 5 in Tab. 12.1) belegten im Durchschnitt ein Verhältnis $n^{(Eu)}/n^{(Ti)}$ von 14,5. Aufgrund dieses Resultats wird für das quarternäre Phosphat eine Zusammensetzung im Bereich zwischen $\text{Eu}^{II}_{10}\text{Eu}^{III}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_9$ und $\text{Eu}^{II}_{13}\text{Eu}^{III}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ angenommen (gemäß $\text{Eu}^{II}_{7+3x}\text{Eu}^{III}_x\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{6+3x}$ mit $1 \leq x \leq 2$).

9.3 „Phase X“

Die schwarze Verbindung („Phase X“) wurde bei einem Experiment im Rahmen der Gleichgewichtsuntersuchungen als nahezu phasenreines Pulver erhalten (s. Nr. 5 in Tab. 8.1, Einwaage: $\text{Eu}^{II}\text{Ti}^{\text{III}}_5\text{Ti}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_7$). Das Pulver bestand dabei hauptsächlich aus schwarzen Kristalliten, die jedoch so klein waren, dass die Fixierung auf einem Quarzglasfaden nicht gelang. Dementsprechend konnte keine Einkristallmessung zur Strukturanalyse durchgeführt werden. Die Guinieraufnahme des Pulvers ist in Abb. A10 (Anhang A) zu sehen. Die Reflexpositionen und Intensitäten sind in Tab. B37 (Anhang B) zusammengefasst. In Abb. 9.4 wird das Pulverdiffraktogramm von „Phase X“ mit der Strichsimulation für $\text{EuTi}_4(\text{PO}_4)_6$ [628] nach $\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ {RG: $P\bar{3}$ (Nr. 147), $a = 14,471(2) \text{ \AA}$, $c = 7,365(1) \text{ \AA}$ } [280,465] mit angepassten Gitterparametern verglichen. Bei der Berechnung der Simulation wurden die Gitterkonstanten verwendet, die aus der hexagonalen Indizierung des Pulverdiffraktogramms von „Phase X“ mit dem Programm DICVOL [646] resultierten ($a = 14,721(3) \text{ \AA}$, $c = 7,118(2) \text{ \AA}$ (s. Tab. B24)). Aufgrund der erstaunlich guten Übereinstimmung zwischen Pulverdiffraktogramm und Simulation (bei Vernachlässigung der Reflexintensitäten) wird eine strukturelle Verwandtschaft zwischen „Phase X“ und $\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ angenommen, ob-

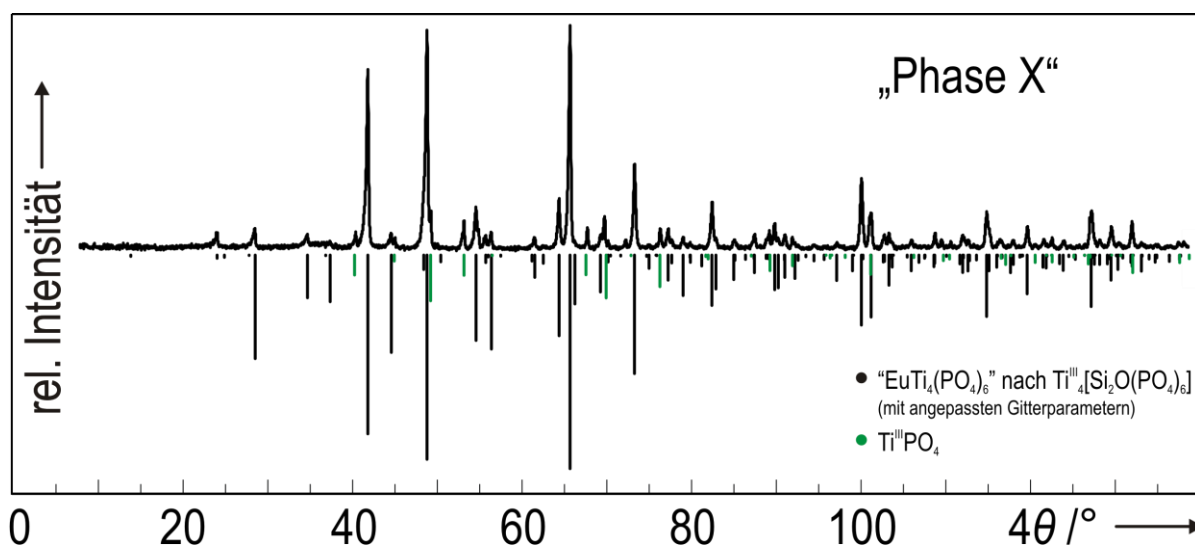


Abbildung 9.4: Ein Vergleich zwischen dem Pulverdiffraktogramm von „Phase X“ und dem simulierten Strichdiagramm von $\text{EuTi}_4(\text{PO}_4)_6$ {nach $\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ [280,465] mit angepassten Gitterparametern (s. Tab. 10.8)}.

wohl in der Struktur von „Phase X“ keine Heteropolyanionen $[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]^{12-}$ enthalten sind. Die EDX-Analyse an „Phase X“ ergab ein Eu:Ti:P-Verhältnis von etwa 1:4:4. Hinweise auf Silicium wurden dabei nicht gefunden. Vermutlich handelt es sich wie bei $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ um ein reduziertes, quarternäres Phosphat.

10 Kristallographische Charakterisierung der quarternären Phosphate im System Eu / Ti / P / O

10.1 Kristallstrukturanalyse von Europium(II)-titan(III,IV)-orthophosphat $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$

Einkristallmessung. Ein plättchenförmiger Kristall des Phosphats wurde unter dem Lichtmikroskop ausgewählt und auf einen Quarzglasfaden geklebt (s. Abb. 10.1). Die Einkristallmessung wurde bei Umgebungsbedingungen an einem κ -CCD Diffraktometer der Firma BRUKER (Modell: *Apex-II*) mit monochromatischer Röntgenstrahlung (Mo-K_α) durchgeführt. Dabei wurde der Winkelbereich $2,7^\circ \leq \theta \leq 30,0^\circ$ erfasst. Die Absorptionseffekte wurden während der Datenreduktion empirisch korrigiert.^[503] Die Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturverfeinerung sind in Tab. 10.1 zusammengefasst.

Strukturverfeinerung. Das Kristallsystem und die Raumgruppe wurden auf Grundlage der Intensitätsverteilung und der systematischen Auslöschungen bestimmt. Die Punktlagen der Metall- und Phosphor- atome wurden über „Direkte Methoden“ mit SHELXS^[508] abgeleitet. Basierend darauf erfolgte die Lokalisierung der Sauerstofflagen über sukzessive Δ -Fouriersynthesen mit dem Programm SHELX-97^[501] (WINGX-Softwarepaket^[502]). Unter Berücksichtigung der anisotropen Auslenkungsparameter (s. Tab. B7 in Anh. B) konnten akzeptable *R*-Werte ($R_1 = 0,065$ und $wR_2 = 0,156$) erreicht werden. Das verfeinerte Kristallstrukturmodell enthält jeweils zwei Atomlagen pro Metall, eine Phosphorlage sowie vier Sauerstofflagen (s. Tab. 10.2 und Abb. 10.2). Das Modell und die Gitterparameter aus der Einkristallmessung er-

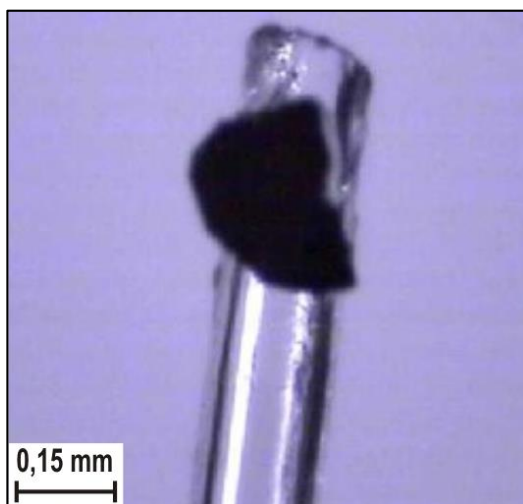


Abbildung 10.1: Ein plättchenförmiger Kristall von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ an einer Quarzglasfadenspitze.

laubten die Berechnung einer Strichsimulation, die das Pulverdiffraktogramm von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ sehr gut wiedergibt (s. Abb. 9.1). Die Gitterkonstanten wurden zusätzlich mit Hilfe einer indizierten Pulveraufnahme verfeinert (α -Quarz als interner Standard, 26 indizierte Reflexe ($7,2^\circ \leq \theta \leq 35,7^\circ$), $a = 8,4509(3)$ Å, $c = 22,601(1)$ Å (s. Tab. B23 in Anh. B)). Es zeigte sich eine gute Übereinstimmung mit den Werten aus der Einkristallmessung.

Tabelle 10.1: Zusammenfassung der Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$.

I. Kristallographische Daten	
Summenformel	$\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$
Molare Masse M_r / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	532,61
Kristallsystem	rhomboedrisch
Raumgruppe (Nr.)	$R\bar{3}$ (148)
a / Å	8,4647(4)
c / Å	22,594(1)
Zellvolumen V / Å ³	1402,00(12)
Z	6
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	8,876
Dichte D_{calc} / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3,785
Farbe	schwarz
Kristallmorphologie	Plättchen
Kristallabmessungen / mm^3	$0,20 \times 0,18 \times 0,06$
$F(000)$	1488
II. Datensammlung	
Diffraktometer	κ -CCD (BRUKER Apex-II)
Monochromator	Graphit
Wellenlänge λ / Å	0,71073 (Mo- K_α)
Temperatur T / K	293(2)
Winkelbereich θ / °	$2,700 \leq \theta \leq 30,010$
Messbereich	$-11 \leq h \leq 11$ $-8 \leq k \leq 9$ $-31 \leq l \leq 31$
Gemessene Reflexe	4778
Unabhängige Reflexe	912, 853 [$ F_o > 4\sigma(F_o)$]
Absorptionskorrektur	empirisch ^[503]
III. Strukturverfeinerung	
Software	SHELX-97, ^[501] WINGX ^[502]
Parameter	56
R_{int}	0,038
R -Werte [$ F_o > 4\sigma(F_o)$] ^{a,b)}	$R_1 = 0,065$ $wR_2 = 0,156$
R -Werte (alle Daten) ^{a,b)}	$R_1 = 0,067$ $wR_2 = 0,157$
Goodness-of-fit ^{c)}	1,435
Wichtungsschema ^{d)}	$A = 0; B = 149,4684$
$\Delta\rho_{\text{max}}$ / Å ⁻³	1,12 (bei O1)
$\Delta\rho_{\text{min}}$ / Å ⁻³	-1,08 (bei Eu1)

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / (\sum |F_o|)$. ^{b)} $wR_2 = [(\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (\sum w(F_o^2)^2)]^{1/2}$. ^{c)} $\text{Goof} = [(\sum_{hkl} (w(F_o^2 - F_c^2)^2)) / (m-n)]^{1/2}$. ^{d)} $w = [\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P]^{-1}$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$.

Kristallstruktur. Die netzwerkartige Struktur (NASICON-Typ) wird aus $[MO_6]$ -Oktaedern ($M = \text{Eu}, \text{Ti}$) und $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern aufgebaut (s. Abb. 10.2). Zwischen den Dreiecksflächen der $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder befinden sich in abwechselnder Reihenfolge große und kleine Oktaederlücken (s. Abb. 10.4). Die großen Lücken werden vollständig durch Europiumionen besetzt. Daraus resultieren trimere Einheiten $[(\text{Eu}1)(\text{Ti}1)_2\text{O}_{12}]$ und $[(\text{Eu}2)(\text{Ti}2)_2\text{O}_{12}]$, die parallel zur c -Achse ausgerichtet sind. Die Phosphatgruppen verknüpfen jeweils vier dieser Einheiten (zwei von jeder Sorte). Innerhalb der Phosphatgruppen konnten einheitliche Abstände $d(\text{P}-\text{O})$ festgestellt werden (s. Tab. 10.3). Nahezu identische $\text{Eu}-\text{O}$ -Atomabstände treten ebenfalls in den Oktaedern $[\text{Eu}1\text{O}_6]$ und $[\text{Eu}2\text{O}_6]$ auf. Im Falle von $[\text{Ti}1\text{O}_6]$ und $[\text{Ti}2\text{O}_6]$ führen drei „kurze“ und drei „lange“ Abstände $d(\text{Ti}-\text{O})$ (1,93 Å vs. 2,01 Å) zu einer leichten Verzerrung (s. Abb. 10.3).

Die Kristallstruktur von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ weist eine große Ähnlichkeit zu denjenigen von $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ {diese Arbeit, isotyp zu $\text{Pb}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ [429]} und $“\text{Eu}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3”$ {diese Arbeit, isotyp zu $\text{La}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ [443]} auf. Im Gegensatz zum Kristallstrukturmodell von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (s. Tab. 10.2) enthalten die Strukturmodelle von $\text{Pb}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ und $\text{La}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ lediglich eine kristallographische Lage für das größere Metallion (vgl. Abb. 10.4). Im Falle von $\text{Pb}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ ist diese Atomlage (0, 0, 0) vollständig besetzt, beim volloxydierten Vertreter $\text{La}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ zu zwei Dritteln. Als Konsequenz aus dem Vorhandensein von lediglich einer kristallographischen Lage für das große Metallion tritt in den Strukturen von $\text{Pb}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ und $\text{La}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ lediglich eine der oben erwähnten trimeren Einheiten auf $[(M1)(\text{Ti}1)_2\text{O}_{12}]$ ($M1 = \text{Pb}$ oder La). Daneben sind auch isolierte $[\text{Ti}2\text{O}_6]$ -Oktaeder Bestandteil der Struktur (s. Abb. 10.4). Die gemittelten Abstände $\bar{d}(\text{P}-\text{O})$ in $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (1,515 Å), $\text{Pb}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (1,542 Å) und $\text{La}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (1,537 Å) sind vergleichbar. Einen vergleichsweise „hohen“ Mittelwert weist $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ im Bezug auf die Abstände $\bar{d}(\text{Ti}-\text{O})$ auf (1,971 Å). In den Phosphaten $\text{Pb}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (1,916 Å) und $\text{La}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (1,921 Å) treten im Mittel deutlich kleinere Abstände $d(\text{Ti}-\text{O})$ in den Oktaedern $[\text{TiO}_6]$ auf. Die Unterschiede sind auf vermutlich die Anwesenheit von Ti^{3+} in $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ zurückzuführen.

Tabelle 10.2: Atomkoordinaten (mit Standardabweichung), isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren (s.o.f.: site occupation factor) von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$.

Atom	Punktlage	x	y	z	s.o.f.	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$ a)
Eu1	3a	0	0	0	1	0,0297(4)
Eu2	3b	0,333	-0,333	0,1667	1	0,0292(4)
Ti1	6c	0	0	-0,1493(1)	1	0,0048(5)
Ti2	6c	0,333	0,6667	0,3157(1)	1	0,0048(5)
P1	18f	0,6666(3)	0,0444(3)	0,0832(1)	1	0,0040(4)
O1	18f	0,189(1)	0,168(1)	0,0911(3)	1	0,022(2)
O2	18f	0,966(1)	0,174(1)	0,3051(4)	1	0,028(2)
O3	18f	0,637(1)	0,128(1)	0,1383(4)	1	0,027(2)
O4	18f	0,498(1)	-0,141(1)	0,0757(4)	1	0,023(2)

a) $U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j$.

ren. Das dreiwertige Ion von Titan weist einen um etwa zehn Prozent größeren Ionenradius als Ti^{4+} auf $\{r(\text{Ti}^{3+}) = 0,670 \text{ \AA}$ vs. $r(\text{Ti}^{4+}) = 0,605 \text{ \AA}$ (Radien für KZ = 6)} [36]. Die Abstände $d(\text{M}-\text{O})$ (M : La, Eu, Pb) in den Phosphaten nehmen gemäß der wachsenden Ionenradien von La^{3+} nach Pb^{2+} zu (**La**: $r(\text{La}^{3+}) = 1,03 \text{ \AA}$, $d(\text{La}-\text{O}) = 2,522 \text{ \AA}$; **Eu**: $r(\text{Eu}^{2+}) = 1,17 \text{ \AA}$, $d(\text{Eu}-\text{O}) = 2,558 \text{ \AA}$; **Pb**: $r(\text{Pb}^{2+}) = 1,19 \text{ \AA}$, $d(\text{Pb}-\text{O}) = 2,572 \text{ \AA}$; alle Radien für KZ = 6 [36]).

Tabelle 10.3: $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$. Ausgewählte interatomare Abstände [\AA] mit Standardabweichung.

[Eu1O ₆]		[Ti1O ₆]		[P1O ₄]	
O1 (6x)	2,558(8)	O3 (3x)	1,927(11)	O4	1,513(7)
		O1 (3x)	2,010(9)	O2	1,513(9)
[Eu2O ₆]		[Ti2O ₆]		O3	1,514(11)
O4 (6x)	2,558(9)	O2 (3x)	1,936(10)	O1	1,519(11)
		O4 (3x)	2,012(10)		

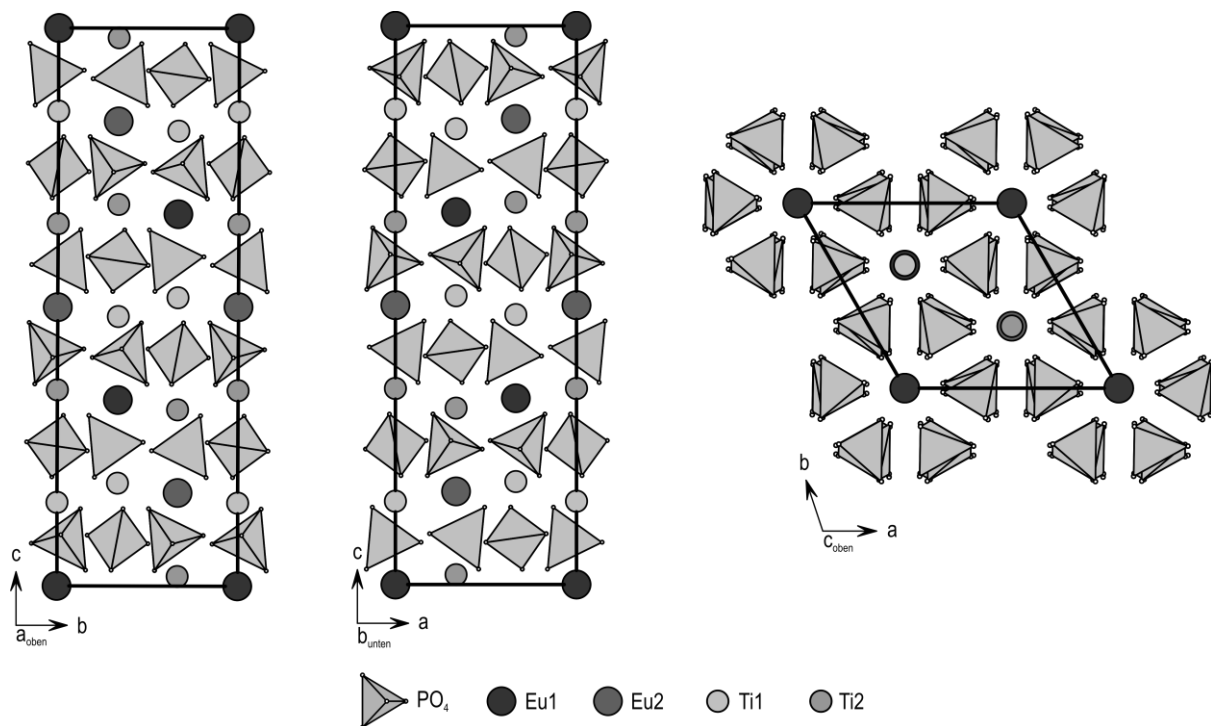


Abbildung 10.2: Kristallstruktur von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ {RG: $R\bar{3}$ (Nr. 148), $Z = 6$, $a = 8,4647(4) \text{ \AA}$, $c = 22,594(1) \text{ \AA}$; NASICON-Strukturfamilie [241]}.

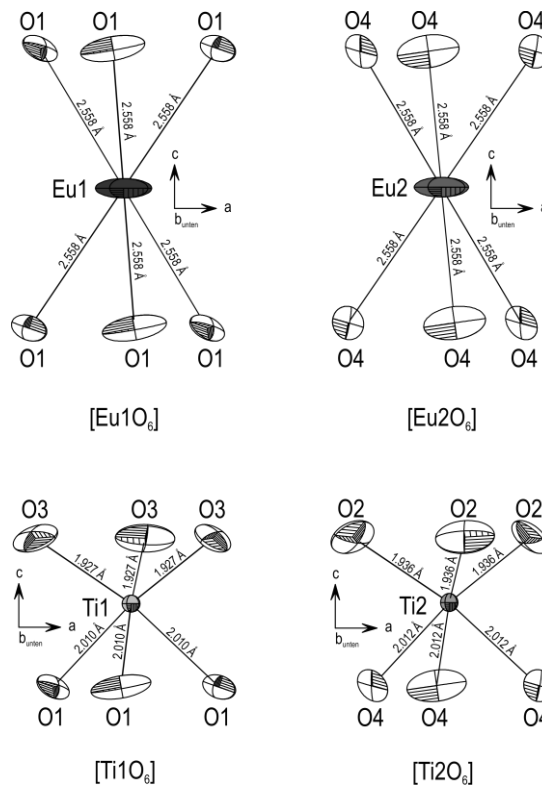


Abbildung 10.3: Kristallstruktur von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$. ORTEP-Darstellung [613] der Koordinationssphäre um Europium $\{[\text{Eu}1\text{O}_6]$ und $[\text{Eu}2\text{O}_6]\}$ und Titan $\{[\text{Ti}1\text{O}_6]$ und $[\text{Ti}2\text{O}_6]\}$. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 75 % wiedergegeben. In der Struktur sind die Polyeder $[\text{EuO}_6]$ und $[\text{TiO}_6]$ periodisch entlang der c -Achse angeordnet.

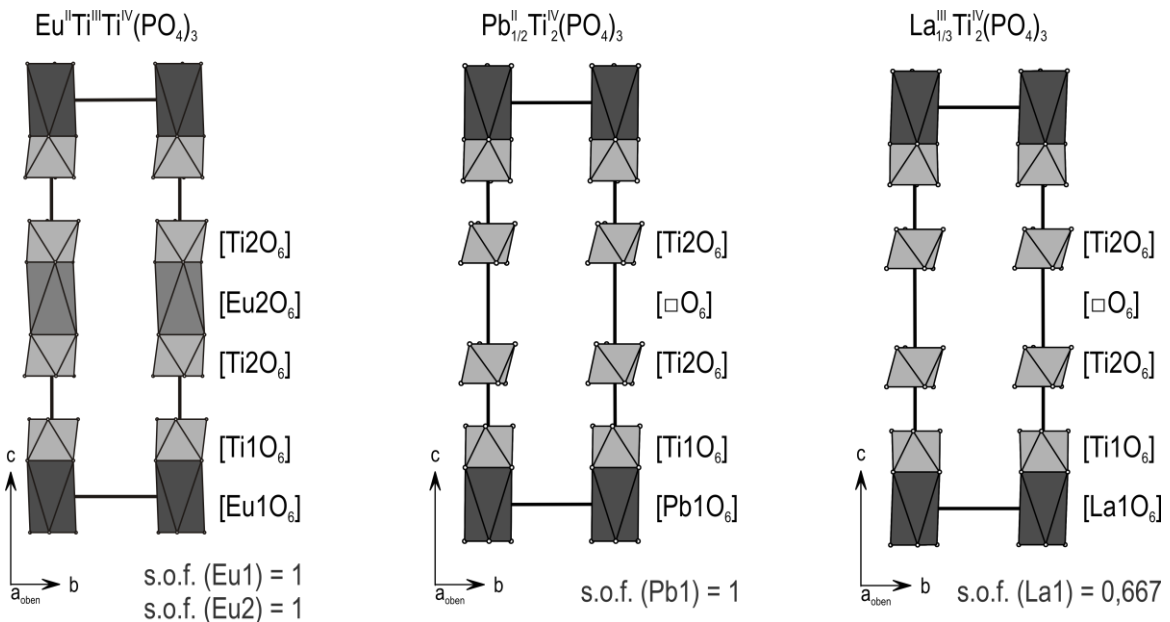


Abbildung 10.4: Vergleich der Kristallstrukturen von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Pb}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ {RG: $R\bar{3}$ (Nr. 148), $Z = 6$, $a = 8,298(4)$ Å, $c = 22,70(6)$ Å} [429] und $\text{La}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ {RG: $R\bar{3}$ (Nr. 148), $Z = 6$, $a = 8,2699(1)$ Å, $c = 22,3573(4)$ Å}. [443] Die Phosphatgruppen sind ausgeblendet. " $\text{Eu}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ " {diese Arbeit, $a = 8,312(2)$ Å, $c = 22,14(1)$ Å (s. Tab. B21 in Anh. B)} ist isotyp zu $\text{La}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ { $r(\text{La}^{3+}) = 1,032$ Å; $r(\text{Eu}^{3+}) = 0,947$ Å; Radien für KZ = 6 [36]}. $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ {diese Arbeit, $a = 8,2947(4)$ Å, $c = 22,626(2)$ Å (s. Tab. B22 in Anh. B)} ist isotyp zu $\text{Pb}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ { $r(\text{Pb}^{2+}) = 1,19$ Å; $r(\text{Eu}^{2+}) = 1,17$ Å; Radien für KZ = 6 [36]}.

10.2 Kristallstrukturanalyse von “Eu^{III}₁₃Eu^{III}₂Ti^{IV}(PO₄)₁₂”

Einkristallmessung. Ein Kristall des Phosphats wurde unter dem Lichtmikroskop ausgewählt und auf einen Quarzglasfaden geklebt (s. Abb. 10.5). Die Einkristallmessung wurde bei Umgebungsbedingungen an einem κ -CCD Diffraktometer der Firma ENRAF-NONIUS (Modell: FR590) mit monochromatischer Röntgenstrahlung (Mo-K α) durchgeführt. Dabei wurde der Winkelbereich $4,9^\circ \leq \theta \leq 34,9^\circ$ erfasst. Die Absorp-

Tabelle 10.4: Zusammenfassung der Angaben zur Kristallstrukturverfeinerung von “Eu^{III}₁₃Eu^{III}₂Ti^{IV}(PO₄)₁₂”.

I. Kristallographische Daten	
Summenformel	“Eu ^{III} ₁₃ Eu ^{III} ₂ Ti ^{IV} (PO ₄) ₁₂ ”
Molare Masse M_r /g·mol ⁻¹	3466,98
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe (Nr.)	$I\bar{4}3d$ (220)
a /Å	10,0978(2)
Zellvolumen V /Å ³	1029,63(4)
Z	1
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	23,245
Dichte D_{calc} /g·cm ⁻³	5,591
Farbe	dunkelorange
Kristallmorphologie	unregelmäßig
Kristallabmessungen /mm ³	0,08 × 0,04 × 0,02
$F(000)$	1531
II. Datensammlung	
Diffraktometer	κ -CCD (ENRAF-NONIUS FR590)
Monochromator	Graphit
Wellenlänge λ /Å	0,71073 (Mo-K α)
Temperatur T /K	293(2)
Winkelbereich θ /°	$4,95 \leq \theta \leq 34,88$
Messbereich	$-16 \leq h \leq 16$ $-16 \leq k \leq 16$ $-16 \leq l \leq 16$
Gemessene Reflexe	22533
Unabhängige Reflexe	378, 333 [$ F_o > 4\sigma(F_o)$]
Absorptionskorrektur	empirisch ^[516]
III. Strukturverfeinerung	
Software	SHELX-97, ^[501] WINGX ^[502]
Parameter	28
R_{int}	0,202
R -Werte [$ F_o > 4\sigma(F_o)$] ^{a,b)}	$R_1 = 0,032$ $wR_2 = 0,080$
R -Werte (alle Daten) ^{a,b)}	$R_1 = 0,035$ $wR_2 = 0,083$
Goodness-of-fit ^{c)}	1,158
Wichtungsschema ^{d)}	$A = 0,0494$; $B = 4,8492$
$\Delta\rho_{\text{max}}$ /Å ⁻³	2,60 (bei P1)
$\Delta\rho_{\text{min}}$ /Å ⁻³	-1,15 (bei O1)

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / (\sum |F_o|)$. ^{b)} $wR_2 = [(\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (\sum w(F_o^2)^2)]^{1/2}$. ^{c)} $Goof = [(\sum_{hkl} (w(F_o^2 - F_c^2)^2)) / (m-n)]^{1/2}$. ^{d)} $w = [\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P]^{-1}$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$.

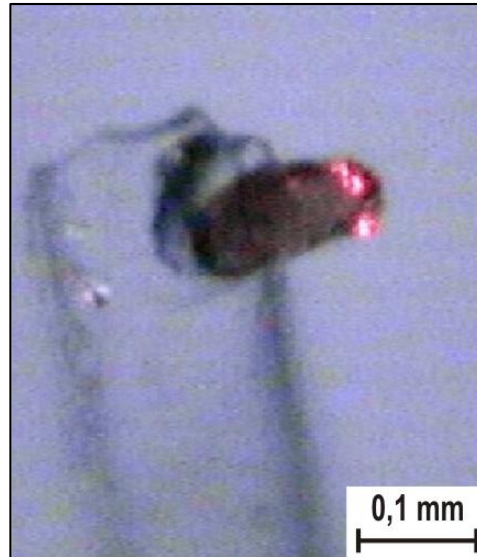


Abbildung 10.5: Ein Kristall von $\text{Eu}^{13}\text{Eu}^{\text{II}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ (*Eulytin*-Strukturfamilie) an einer Quarzglasfadenspitze. Die Farbe (dunkelorange) ist ein deutlicher Hinweis auf das Vorhandensein von Eu^{2+} und Eu^{3+} in diesem Phosphat {vgl. $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (Abb. 5.1)}.

tionseffekte wurden während der Datenreduktion empirisch korrigiert.^[516] Die Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturverfeinerung sind in Tab. 10.4 zusammengefasst.

Strukturverfeinerung. Das Kristallsystem und die Raumgruppe wurden auf Grundlage der Intensitätsverteilung und der systematischen Auslöschungen bestimmt. Die Punktlagen der Metall- und Phosphoratome wurden über „Direkte Methoden“ mit SHELXS^[508] abgeleitet. Basierend darauf erfolgte die Lokalisierung der Sauerstofflagen (s. Tab. 10.5) über sukzessive Δ -Fouriersynthesen mit dem Programm SHELX-97^[501] (WINGX-Softwarepaket^[502]). Gemäß der angenommenen Summenformel $\text{Eu}^{13}\text{Eu}^{\text{II}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ wurde der Datensatz mit einem Besetzungsverhältnis von 15:1 für die Atomlagen Eu1 und Ti1 verfeinert ($16c$, $d(\text{Eu1-Ti1}) = 0,276(4) \text{ \AA}$). Bei der Verfeinerung der Besetzungsfaktoren für die Sauerstofflagen O1 und O2 ($48e$) führte das Verhältnis $[\text{s.o.f. (O1)}] / [\text{s.o.f. (O2)}] = 0,7/0,3$ zum besten Resultat. Unter Berücksichtigung der anisotropen Auslenkungsparameter (vgl. Tab. B8 in Anh. B) konnten akzeptable R -Werte erreicht werden ($R_1 = 0,032$ und $wR_2 = 0,080$). Das erhaltene Modell und die Gitterparameter aus der Einkristallmessung erlaubten die Berechnung einer Strichsimulation, die das Pulverdiffrakto-

Tabelle 10.5: $\text{Eu}^{13}\text{Eu}^{\text{II}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$. Atomkoordinaten (mit Standardabweichung), isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren (s.o.f.: site occupation factor).

Atom	Punktlage	x	y	z	s.o.f.	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ a)
Eu1	16 c	0,9397(2)	0,9397(2)	0,9397(2)	0,9375	0,0351(5)
Ti1	16 c	0,9239(4)	0,9239(4)	0,9239(4)	0,0625	0,0327(15)
P1	12 b	0,875	0	0,25	1	0,0293(6)
O1	48 e	0,792(1)	-0,075(1)	0,151(2)	0,7	0,073(5)
O2	48 e	0,801(3)	0,026(3)	0,119(7)	0,3	0,074(8)

a) $U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$.

gramm von $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ $\{\text{Eu}^{\text{II}}_{3,25}\text{Eu}^{\text{III}}_{0,5}\text{Ti}^{\text{IV}}_{0,25}(\text{PO}_4)_3\}$ sehr gut wiedergibt (s. Abb. 9.3). Die Gitterkonstante a wurden zusätzlich mit Hilfe einer indizierten Guinieraufnahme verfeinert {Resultat: $a = 10,1127(3)$ Å; α -Quarz als interner Standard, 13 indizierte Reflexe ($10,8^\circ \leq \theta \leq 34,8^\circ$, s. Tab. B20 in Anh. B)}. Es resultierte ein nahezu identischer Wert im Vergleich zur Einkristallmessung.

Kristallstruktur. Die *Eulytin*-Strukturfamilie und der aristotype Vertreter $\text{Bi}^{\text{III}}_4(\text{SiO}_4)_3$ {Kristallsystem: kubisch, RG: $\bar{I}43d$ (Nr. 220)} ^[127] wurden bereits in der Einleitung vorgestellt und bei der Kristallstrukturverfeinerung von $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ diskutiert. Wie sich zeigte, kristallisiert $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ in einer orthorhombischen Verzerrungsvariante des *Eulytin*-Strukturtyps mit insgesamt 29 Atomlagen im Strukturmodell (s. Tab. 5.2). Dieses Phosphat stellt damit einen Sonderfall in der Strukturfamilie dar. $\text{Bi}^{\text{III}}_4(\text{SiO}_4)_3$ kristallisiert dahingegen in der vollständig geordneten Strukturvariante mit jeweils einer Lage pro Atomsorte. In der Literatur sind darüber hinaus viele Beispiele für komplexere Varianten der *Eulytin*-Struktur zu finden. Diese wurden von ARBIB *et al.* ^[102] und SHPANCHENKO *et al.* ^[125] kategorisiert (s. Tabelle 10.6). Gemäß dieser Einteilung entspricht $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ dem gleichen Typ wie $\text{Ba}^{\text{II}}_3\text{Bi}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (Typ III-a). Im Aristotyp $\text{Bi}^{\text{III}}_4(\text{SiO}_4)_3$ werden die Bismutatome verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen koordiniert $\{2,18$ Å (3x) $< d(\text{Bi}-\text{O}) < 2,59$ Å (3x), s. Abb. 1.6}. Die $[\text{BiO}_6]$ -Oktaeder sind dabei über jeweils drei Kanten mit weiteren $[\text{BiO}_6]$ -Oktaedern verknüpft und bauen ein komplexes Netzwerk auf (s. Abb. 5.8 und 5.9), in dem die Silicatgruppen isoliert voneinander vorliegen (s. Abb. 5.10). Im Falle von $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ enthält das Strukturmodell zwei mögliche Sauerstoffpositionen auf (O1 und O2), die statistisch besetzt werden. Im Unterschied zur Struktur von $\text{Bi}^{\text{III}}_4(\text{SiO}_4)_3$ sind für die komplexen Anionen dadurch zwei Ausrichtungen möglich (s. Abb. 10.6). Daraus resultiert für die Metallatome in $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$

Tabelle 10.6: Zusammenfassung der bekannten Varianten in der *Eulytin*-Strukturfamilie {RG: $\bar{I}43d$ (Nr. 220)} anhand von Beispielverbindungen (in Anlehnung an ARBIB *et al.* ^[102] und SHPANCHENKO *et al.* ^[125]).

Verbindung	$r(\text{M}^{\text{II}}) / r(\text{M}^{\text{III}})$ ^{a)}	Typ ^{b)}	Metalllagen (16c): x,y,z	Phosphorlagen (12a): $\frac{3}{8}, 0, \frac{1}{4}$ ^{c)}	Sauerstofflagen (48e): x,y,z	Ref.
$\text{Bi}^{\text{III}}_4(\text{SiO}_4)_3$ ^{d) e)}	-	I	1	1	1	[89]
$\text{Sr}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ ^{g)}	1,246	II-a	1	1	2	[107]
$\text{Sr}^{\text{II}}_3\text{La}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ ^{e)}	1,143	II-b	1	1	3	[104]
$\text{Ba}^{\text{II}}_3\text{Bi}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ ^{f)}	1,311	III-a	2	1	2	[102]
$\text{Pb}^{\text{II}}_3\text{V}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ ^{f-h)}	1,859	III-b	2	1 ⁱ⁾	3 ^{j)}	[125]
$\text{Na}_3\text{Bi}^{\text{III}}_5(\text{PO}_4)_6$ ^{f)}	1,010 ^{k)}	IV	2	1	1	[124]

^{a)} Die Berechnung der Radienverhältnisse erfolgte auf Grundlage der von SHANNON ^[36] angegebenen Ionenradien $r(\text{M}^{n+})$ bei KZ = 6. ^{b)} Typ I: je eine Atomlage pro Atomsorte; Typ II: je eine Lage für Metall und Phosphor, zwei bzw. drei Lagen für Sauerstoff; Typ III: eine Lage für Phosphor, zwei separate Metalllagen, zwei bzw. drei Lagen für Sauerstoff; Typ IV: je eine Lage für Sauerstoff und Phosphor, zwei separate Metalllagen. ^{c)} Siliciumlagen bei $\text{Bi}^{\text{III}}_4(\text{SiO}_4)_3$. ^{d)} Aristotype Verbindung. ^{e)} Kristallstrukturverfeinerung aus Neutronenbeugungsdaten. ^{f)} Kristallstrukturverfeinerung aus Einkristalldaten (SXR). ^{g)} Kristallstrukturverfeinerung aus Pulverdaten (RIETVELD). ^{h)} Elektronenbeugungsdaten gaben Hinweise auf eine Überstruktur. ⁱ⁾ 48e (x,y,z) mit s.o.f. = 0,25. ^{j)} 48e (2x) und 24d (1x). ^{k)} Wert entspricht $r(\text{Bi}^{3+}) / r(\text{Na}^+)$ {nach SHANNON ^[36] (bei KZ = 6)}.

eine deutlich komplexere Ligandensphäre im Vergleich zu $\text{Bi}^{\text{III}}_4(\text{SiO}_4)_3$ (vgl. Abb. 1.6 und Abb. 10.7). Die aus der Verfeinerung abgeleiteten Besetzungsfaktoren für O1 und O2 {s.o.f. (O1) = 0,7 und s.o.f. (O2) = 0,3; s. Tab. 10.5} sind vergleichbar mit denen, die für $\text{Ba}^{\text{II}}_3\text{Bi}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ {s.o.f. (O1) = $\frac{2}{3}$ und s.o.f. (O2) = $\frac{1}{3}$ } publiziert wurden. Bei der hypothetischen Besetzung von lediglich einer der beiden Sauerstofflagen würden für die Metallatome stark verzerrte $[\text{M}(\text{O1})_6]$ - bzw. $[\text{M}(\text{O2})_6]$ -Oktaeder resultieren (s. Abb. 10.7 und Tab. 10.7). Die gefundenen Metall-Sauerstoff-Abstände (Bereich: 2,31 bis 2,65 Å) sind deutlich größer als die bekannten Abstände $d(\text{Ti}-\text{O})$ in Phosphaten wie $\text{Ti}^{\text{III}}\text{PO}_4$ $\{2,10 \text{ \AA} < d(\text{Ti}-\text{O}) < 2,12 \text{ \AA}\}$ [410], $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ $\{1,92 \text{ \AA} < d(\text{Ti}-\text{O}) < 2,02 \text{ \AA}\}$, s. Tab. 10.3) oder $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ $\{1,90 \text{ \AA} < d(\text{Ti}-\text{O}) < 1,95 \text{ \AA}\}$. [415c] Eine kristallchemische Erklärung für eine so große Abweichung von $d(\text{Ti}-\text{O})$ in “ $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ ” im Vergleich zu bekannten Titanphosphaten konnte nicht gefunden werden. Deshalb wird angenommen, dass Titan auch in “ $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ ” übliche Abstände zu Sauerstoff aufweist (ca. 1,9 bis 2 Å). Die kleineren Abstände $d(\text{Ti}-\text{O})$ im Vergleich zu $d(\text{Eu}-\text{O})$ führen dabei zu einer Deformation der Struktur. Aufgrund des geringen Titangehalts ist die Anzahl der Sauerstoffatome, die aus den gefundenen Atomlagen O1 und O2 herausrücken, so klein, dass diese Atome mit der eingesetzten Methode zur Kristallstrukturanalyse nicht erfasst werden konnten. SHPANCHENKO *et al.* [125] berichteten im Zusammenhang mit $\text{Pb}^{\text{II}}_3\text{V}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (vgl. Tab. 10.6) über die Präsenz einer Überstruktur. Als mögliche Ursache für das Auftreten der Überstruktur zogen die Autoren das große Radienverhältnis der Metallionen in dieser Verbindung $\{r(\text{Pb}^{2+}) / r(\text{V}^{3+}) \approx 1,859$ (bei KZ = 6) [36] heran. Nach Gl. 10.1 ergibt sich für “ $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ ” $\{r(\text{Eu}^{2+}) / r(\text{Ti}^{4+}) \approx 1,934$ bzw. $r(\text{Eu}^{3+}) / r(\text{Ti}^{4+}) \approx 1,565$ (bei KZ = 6) [36] im Mittel sogar ein noch größeres Radienverhältnis

$$\frac{13}{15} \cdot [r(\text{Eu}^{2+}) / r(\text{Ti}^{4+})] + \frac{2}{15} \cdot [r(\text{Eu}^{3+}) / r(\text{Ti}^{4+})] = 1,885 \quad (10.1)$$

Tabelle 10.7: “ $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ ”. Ausgewählte interatomare Abstände [Å] (mit Standardabweichung). Für die Oktaeder $[\text{MO}_6]$ (M: Eu, Ti) sind zusätzlich Mittelwerte angegeben.

[Eu1(O1)₆]		[Ti1(O1)₆]^{a)}		[P1(O1)₄]	
O1 (3x)	2,52(1)	O1 (3x)	2,31(1)	O1 (4x)	1,51(1)
O1 (3x)	2,61(2)	O1 (3x)	2,65(1)		
∅	2,565	∅	2,48		
[Eu1(O2)₆]		[Ti1(O2)₆]^{a)}		[P1(O2)₄]	
O2 (3x)	2,45(6)	O2 (3x)	2,53(3)	O2 (4x)	1,54(3)
O2 (3x)	2,65(4)	O2 (3x)	2,55(6)		
∅	2,55	∅	2,54		

^{a)} Die vermutlich aus den Atomlagen O1 und O2 herausgerückten Sauerstoffatome in der Koordinationssphäre von Titan konnten bei der Einkristallstrukturanalyse nicht erfasst werden. Die kursiven Abstände ergeben sich aus der hypothetischen Besetzung der $[\text{EuO}_6]$ -Polyeder mit Titanatomen. Es wird angenommen, dass die tatsächlichen Abstände $d(\text{Ti}-\text{O})$ im Bereich um 2,0 Å liegen.

von 1,885. Die Überstrukturreflexe von $\text{Pb}^{\text{III}}\text{V}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ konnten lediglich bei Elektronenbeugungsexperimenten beobachtet werden. Die Pulver- und Einkristalldaten enthielten keine Hinweise auf eine Abweichung von der kubischen Symmetrie, genau wie im Falle von " $\text{Eu}^{\text{III}}_{13}\text{Eu}^{\text{II}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ ". SHPANCHENKO *et al.* konnten aus den Elektronenbeugungsdaten eine rhomboedrische Überstrukturzelle bestimmen (RG: unbekannt, $a \approx 14,3 \text{ \AA}$, $c \approx 43,9 \text{ \AA}$). Demzufolge wäre eine elektronenmikroskopische Untersuchung an " $\text{Eu}^{\text{III}}_{13}\text{Eu}^{\text{II}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ " ebenfalls interessant.

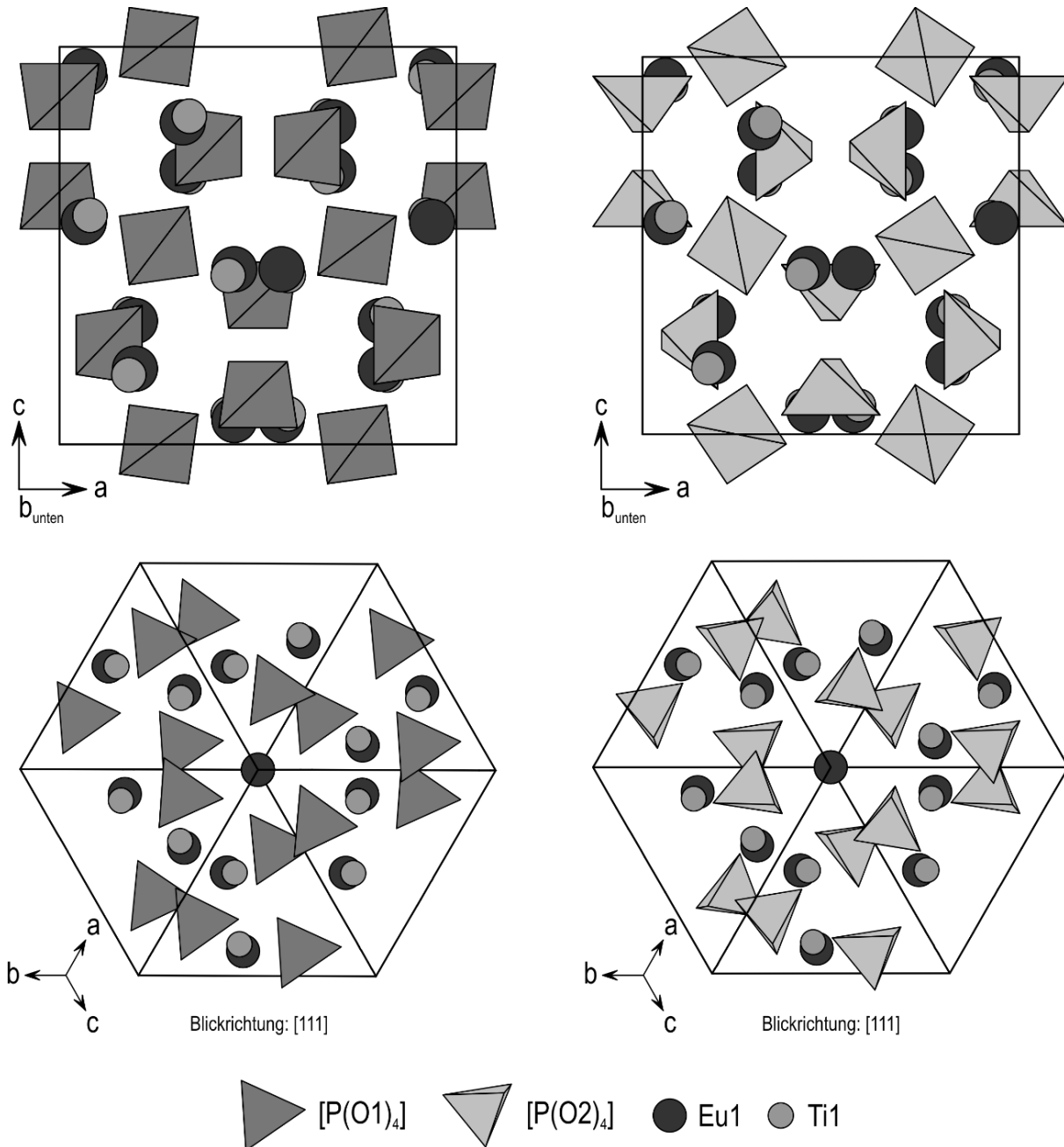


Abbildung 10.6: Kristallstruktur von " $\text{Eu}^{\text{III}}_{13}\text{Eu}^{\text{II}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ " {RG: $\bar{1}43d$ (Nr. 220), $Z = 1$, $a = 10,0978(2) \text{ \AA}$ }. Die Sauerstofflagen O1 und O2 (48e; s.o.f. (O1) = 0,7 und s.o.f. (O2) = 0,3) erlauben zwei Ausrichtungen für die Phosphatgruppen. Der Abstand zwischen den Lagen Eu1 und Ti1 beträgt $0,276(4) \text{ \AA}$.

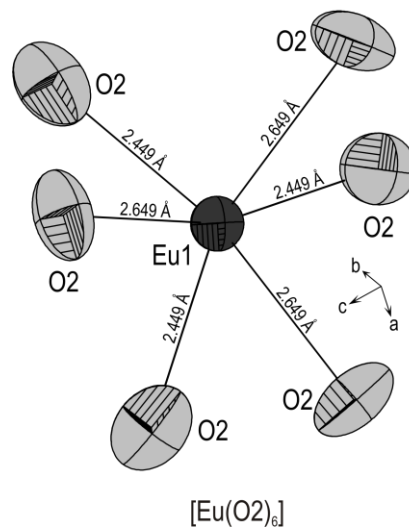
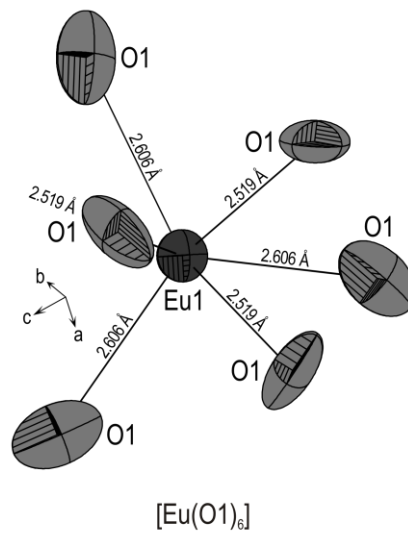
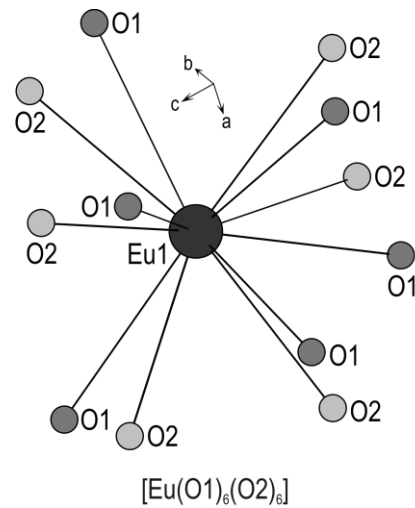


Abbildung 10.7: Kristallstruktur von "Eu^{III}₁₃Eu^{III}₂Ti^{IV}(PO₄)₁₂". Die Koordinationssphäre um Europium im Kugel-Stab-Modell [Eu(O1)₆(O2)₆] sowie ORTEP-Darstellung^[613] der hypothetischen [Eu(O1)₆]- und [Eu(O2)₆]-Polyeder. Im Kugel-Stab-Modell ist Europium als Kugel mit einem Radius von 0,30 Å dargestellt. Die Sauerstoffatome sind als Kugeln mit einem Radius von 0,15 Å dargestellt. In der ORTEP-Darstellung sind die Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % wiedergegeben. Die vermutlich aus den Lagen O1 und O2 herausgerückten Sauerstoffatome in der Koordinationssphäre von Titan konnten bei der Einkristallstrukturanalyse nicht erfasst werden.

10.3 Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten von quarternären Phosphaten aus dem Vierstoffsystem Eu / Ti / P / O

Im Vierstoffsystem Eu / Ti / P / O wurden fünf zuvor unbekannte, quarternäre Phosphate nachgewiesen und kristallographisch charakterisiert. Eine Zusammenfassung zum kristallographischen Kenntnisstand gibt Tab. 10.8. Die Phosphate $\text{Eu}_x\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ gehören zur *NASICON*-Strukturfamilie. Mit Hilfe des chemischen Gasphasentransports (s. Abschn. 15.5) wurden Einkristalle von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ erhalten, die eine Einkristallstrukturanalyse ermöglichten. Für $\text{Eu}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ erfolgte die Charakterisierung unter Verwendung von Pulverdaten. „Phase X“ ist ein quarternäres Oxidphosphat. Die Summenformel der schwarzen Verbindung konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt werden. Die Gleichgewichtsuntersuchungen führten jedoch zu einer Eingrenzung des Zusammensetzungsbereichs. Das Pulverdiffraktogramm von „Phase X“ zeigt eine große Ähnlichkeit zur Pulveraufnahme von $\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$.^[280,465] Im Falle von $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ konnten Einkristalle durch isothermes Tempern mit einem Mineralisator erhalten werden. Obwohl die Verfeinerung des erhaltenen Datensatzes aus der Einkristallmessung zu zufriedenstellenden *R*-Werten führte, ließen sich keine sinnvollen Titan-Sauerstoff-Abstände bestimmen. Die Ursache dafür liegt vermutlich im geringen Titangehalt des Phosphats.

Tabelle 10.8: Zusammenfassung zum kristallographischen Kenntnisstand über wasserfreie, quarternäre Phosphate im Vierstoffsystem Eu / Ti / P / O.

Phosphat	Bemerkungen
$\text{Eu}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (farblos)	RG: $R\bar{3}$ (Nr. 148), $Z = 6$, $a = 8,312(2) \text{ \AA}$, $c = 22,14(1) \text{ \AA}$ (s. Tab. B21 in Anh. B) ^{a)} ; isotyp zu $\text{La}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$; ^[443] <i>NASICON</i> -Strukturfamilie; ^[241] ; konnte lediglich durch Glühen von $\text{Eu}_x\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 1/2$ oder 1) an Luft erhalten werden, vermutlich metastabil.
$\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (dunkelbraun)	RG: $R\bar{3}$ (Nr. 148), $Z = 6$, $a = 8,2947(4) \text{ \AA}$, $c = 22,626(2) \text{ \AA}$ (s. Tab. B22 in Anh. B) ^{a)} ; isotyp zu $\text{Pb}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$; ^[429] <i>NASICON</i> -Strukturfamilie; ^[241] Pulveremissionsspektrum zeigt einen IVCT ($\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$) und den Übergang ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ von Eu^{3+} ; aus magnetischer Messung ergaben sich die Oxidationsstufen $\text{Eu}^{\text{II}}_{0,465}\text{Eu}^{\text{III}}_{0,035}\text{Ti}^{\text{III}}_{0,035}\text{Ti}^{\text{IV}}_{1,965}(\text{PO}_4)_3$.
$\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (schwarz)	RG: $R\bar{3}$ (Nr. 148), $Z = 6$, $a = 8,4647(4) \text{ \AA}$, $c = 22,594(1) \text{ \AA}$ s. Tab. 10.1); ^{b)} <i>NASICON</i> -Strukturfamilie; ^[241] Pulveremissionsspektrum zeigt einen IVCT ($\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$) und <i>vermutlich</i> den Übergang ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ von Eu^{3+} ; aus magnetischer Messung ergaben sich die Oxidationsstufen $\text{Eu}^{\text{II}}_{0,949}\text{Eu}^{\text{III}}_{0,051}\text{Ti}^{\text{III}}_{1,051}\text{Ti}^{\text{IV}}_{0,949}(\text{PO}_4)_3$.
„Phase X“ (schwarz)	hexagonale Indizierung der Guinieraufnahme (XRPD): $a = 14,721(3) \text{ \AA}$, $c = 7,118(2) \text{ \AA}$ (s. Tab. B24 in Anh. B); ^{c)} Stukturverwandtschaft mit $\text{Ti}^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$; ^[280,465] EDX-Analyse ergab Eu:Ti:P = 1:4:4 (kein Silicium), geschätzte Zusammensetzung aufgrund der beobachteten Gleichgewichtsbeziehungen: $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}_3\text{Ti}^{\text{IV}}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_7$.
$\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ (orange)	RG: $I\bar{4}3d$ (Nr. 220), $Z = 1$, $a = 10,0978(2) \text{ \AA}$ (s. Tab. 10.4); ^{b)} <i>Eulytin</i> -Strukturfamilie; ^[88,89] strukturell verwandt mit $\text{Ba}^{\text{II}}_3\text{Bi}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ ^[102] und $\text{Pb}^{\text{II}}_3\text{V}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ ^[125] ; Pulveremissionsspektrum zeigt den Übergang ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ von Eu^{3+} ; EDX-Analyse an Einkristallen ergab $13,3 < n(\text{Eu})/n(\text{Ti}) < 15,5$.

^{a)} Gitterparameter aus Indizierung der Guinieraufnahme (XRPD). Indizierung erfolgte analog zur angegebenen, isotypen Verbindung. ^{b)} Einkristalldaten (SXR). ^{c)} Indizierung des Pulverdiffraktogramms erfolgte mit dem Programm DICVOL.^[646]

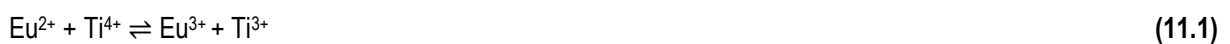
11 Optische und magnetische Charakterisierung der quarternären Phosphate aus dem System Eu / Ti / P / O

11.1 Pulverremissionsspektren

Zur optischen Charakterisierung der quarternären Phosphate aus dem untersuchten Vierstoffsystem wurden Pulverremissionmessungen durchgeführt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur an modifizierten Spektrometern der Firma OLIS {Modelle: *CARY-14* (UV-Bereich) und *CARY-17* (Vis/NIR-Bereich)} durchgeführt.

11.1.1 $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (*NASICON*-Strukturfamilie)

Die Pulverremissionsspektren von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ weisen im Bereich Vis/NIR eine breite Bande auf. Die Bande wurde in beiden Fällen auf einen IVCT ($\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$) [280,462] zurückgeführt, da dieser Übergang in den Spektren von ternären Europiumphosphaten gänzlich fehlt (s. Abschn. 6.1.1). Die Ursache für den Farbunterschied von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (schwarz) und $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (dunkelbraun) liegt vermutlich darin, dass die Intensitätsmaxima um circa 5000 cm^{-1} gegeneinander verschoben sind (s. Abb. 11.1 und 11.2). Des Weiteren ist die Bande im Falle von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ etwas intensiver. Im Spektrum von $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ ist der intensivste *f-f*-Übergang von Eu^{3+} (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$) knapp unterhalb von 5000 cm^{-1} deutlich zu erkennen. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass in diesem Phosphat ein komplexes Gleichgewicht zwischen den Redoxpaaren $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ und $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ vorliegt (s. Gl. 11.1). So könnte $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ ebenfalls als $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2-m}\text{Ti}^{\text{III}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_{3/2-m}(\text{PO}_4)_3$ (gemäß " $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2-m}\text{Eu}^{\text{III}}_m\text{Ti}^{\text{III}}_m\text{Ti}^{\text{IV}}_{2-m}(\text{PO}_4)_3$ " mit $m_{\text{max}} = 1/2$, s. Gl. 11.2) beschrieben werden. Das Spektrum von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ zeigt keinen eindeutigen Beleg für dreiwertige Europiumionen. Denkbar wäre jedoch auch für dieses Phosphat eine alternative Beschreibung als $\text{Eu}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (gemäß " $\text{Eu}^{\text{II}}_{1-n}\text{Eu}^{\text{III}}_n\text{Ti}^{\text{III}}_{1+n}\text{Ti}^{\text{IV}}_{1-n}(\text{PO}_4)_3$ " mit $n_{\text{max}} = 1$, s. Gl. 11.3). Aus diesem Grund wurden magnetische Untersuchungen an $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ durchgeführt (s. Abschn. 11.2.1).



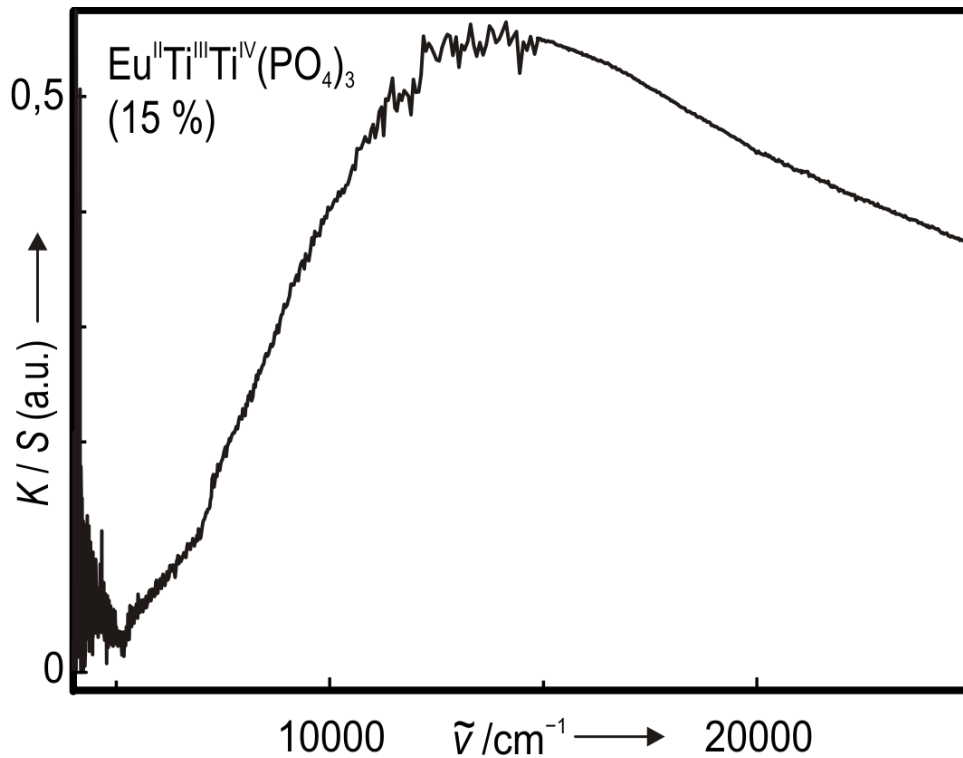


Abbildung 11.1: Pulveremissionsspektrum (NIR: 4000–12500 cm^{-1} ; Vis: 12500–25000 cm^{-1}) von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (guinierreine Probe, s. Abb. 9.1). Für die Messung wurden 75 mg des schwarzen Phosphats mit 425 mg Barium(II)-sulfat ($\text{Ba}^{\text{II}}\text{SO}_4$) verdünnt. Das Maximum für K/S liegt bei $\tilde{\nu} \approx 14000 \text{ cm}^{-1}$. Das Spektrum zeigt im verrauschten Bereich ($\tilde{\nu} < 5000 \text{ cm}^{-1}$) vermutlich den intensivsten $f-f$ -Übergang von Eu^{3+} (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$).

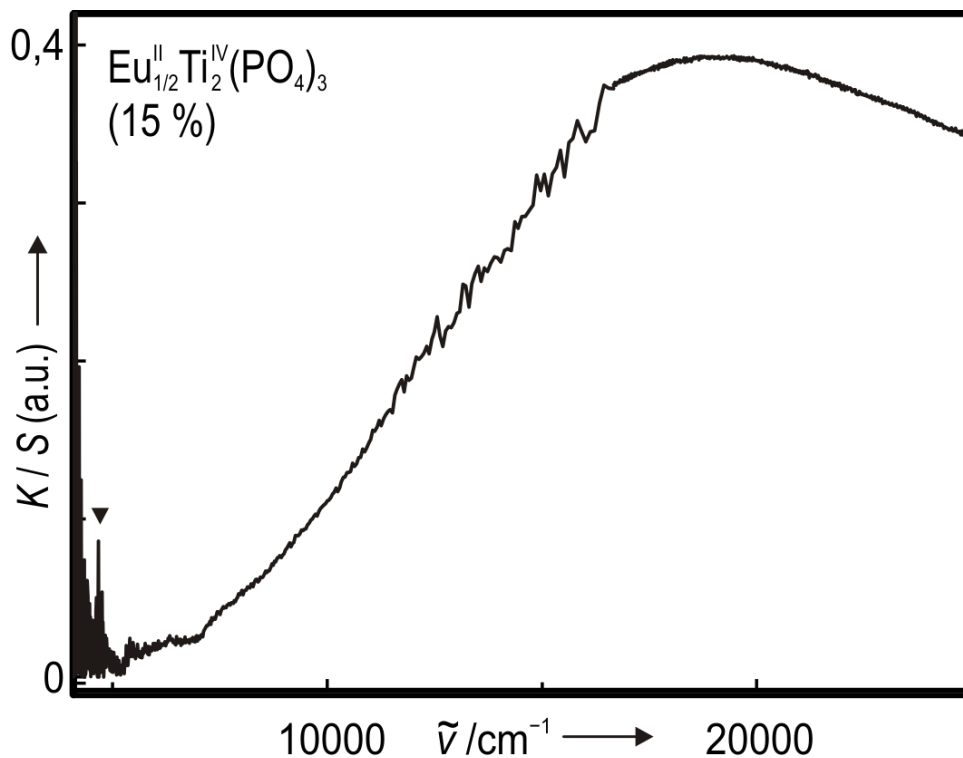


Abbildung 11.2: Pulveremissionsspektrum (NIR: 4000–12500 cm^{-1} ; Vis: 12500–25000 cm^{-1}) von $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (s. Abb. 9.1). Für die Messung wurden 75 mg des dunkelbraunen Phosphats mit 425 mg Barium(II)-sulfat ($\text{Ba}^{\text{II}}\text{SO}_4$) verdünnt. Das Maximum für K/S liegt bei $\tilde{\nu} \approx 19000 \text{ cm}^{-1}$. Knapp unterhalb von 5000 cm^{-1} ist der intensivste $f-f$ -Übergang von Eu^{3+} (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$) deutlich erkennbar (\blacktriangledown).

11.1.2 “Eu^{II}₁₃Eu^{III}₂Ti^{IV}(PO₄)₁₂” (Eulytin-Strukturfamilie)

Ähnlich wie im Falle des ternären Phosphats Eu^{II}₃Eu^{III}(PO₄)₃ (vgl. Abb. 6.4) zeigt das Pulveremissionsspektrum von “Eu^{II}₁₃Eu^{III}₂Ti^{IV}(PO₄)₁₂” {“Eu^{II}_{3,25}Eu^{III}_{0,5}Ti^{IV}_{0,25}(PO₄)₃”} eine breite Bande im UV-Bereich, die sich bis in den sichtbaren Bereich erstreckt (s. Abb. 11.3). Beide Phosphate weisen dementsprechend einen ähnlichen Farbton auf (vgl. Abb. 5.1 und 10.5). Es wird angenommen, dass die Schulter im sichtbaren Bereich auf einem IVCT (Eu²⁺ → Eu³⁺) beruht. Das Auftreten des intensivsten *f-f*-Übergangs von Eu³⁺ (⁷F₀ → ⁷F₆) knapp unterhalb von 5000 Wellenzahlen korreliert ebenfalls mit der angenommenen Summenformel. Das Spektrum ließ die Schlussfolgerung zu, dass in diesem Phosphat kein oder nur sehr wenig Ti³⁺ enthalten ist, da andernfalls eine breite Bande im sichtbaren Bereich zu erwarten gewesen wäre {IVCT (Ti³⁺ → Ti⁴⁺), s. Abb. 11.1 und 11.2}. Im Bereich zwischen 5000 cm⁻¹ und 7500 cm⁻¹ zeigt das Pulveremissionsspektrum eine Bande, die in den Spektren von anderen Phosphaten wie Eu^{III}PO₄, Eu^{II}₃(PO₄)₂, Eu^{II}₃Eu^{III}(PO₄)₃ oder Eu^{II}Ti^{III}Ti^{IV}(PO₄)₃ fehlt. Das Pulverdiffraktogramm der Probe gab keine Hinweise auf eine Fremdphase. Vermutlich war auf der Probenoberfläche adsorbiertes Wasser die Ursache für das Auftreten dieser Bande.

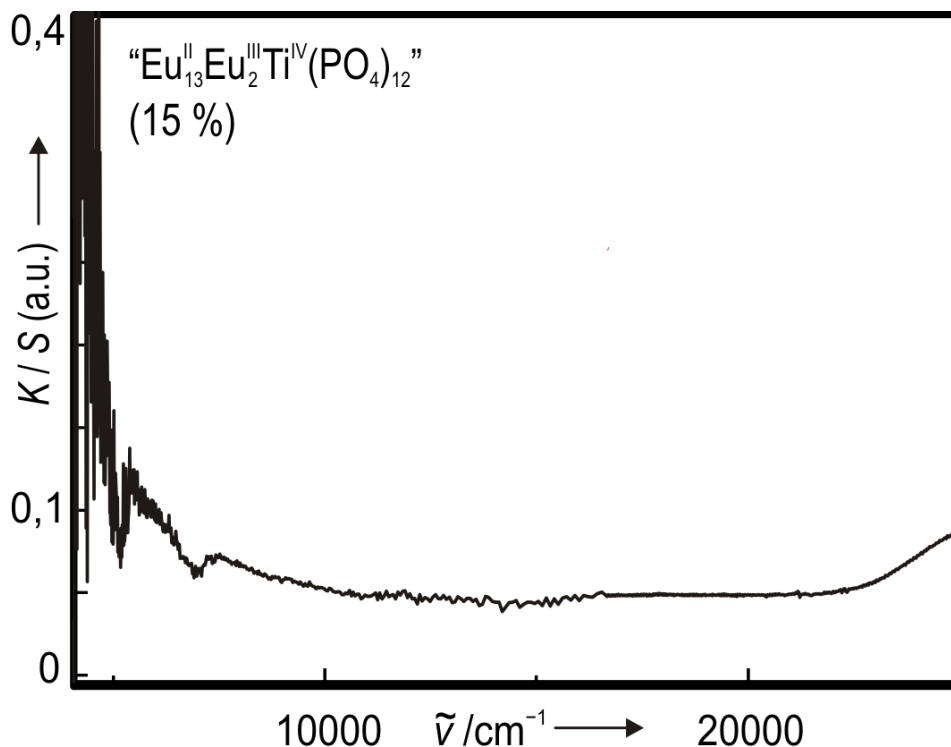


Abbildung 11.3: Pulveremissionsspektrum (NIR: 4000–12500 cm⁻¹; Vis: 12500–25000 cm⁻¹) von “Eu^{II}₁₃Eu^{III}₂Ti^{IV}(PO₄)₁₂” (guinierreine Probe, s. Abb. 9.3). Für die Messung wurden 75 mg des orangefarbenen Phosphats mit 425 mg Barium(II)-sulfat (Ba^{II}SO₄) verdünnt. Knapp unterhalb von 5000 cm⁻¹ ist der intensivste *f-f*-Übergang von Eu³⁺ (⁷F₀ → ⁷F₆) deutlich zu erkennen.

11.2 Magnetische Messungen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der magnetischen Messungen an einigen quarternären Phosphaten aus dem Vierstoffsystem Eu / Ti / P / O vorgestellt. Die Messungen erfolgten im Temperaturbereich zwischen 2 und 300 K an einem *PPMS* Vibrationsmagnetometer (VSM) ^[569] der Firma QUANTUM DESIGN.

11.2.1 $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (*NASICON*-Strukturfamilie)

Die experimentellen magnetischen Momente von $\text{EuTi}_2(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Eu}_{1/2}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ bei $T = 300$ K sind in Tab. 11.1 zusammengefasst. Die darin angegebenen Erwartungswerte $\mu_{\text{theo}} / \mu_{\text{B}}$ wurden nach Gl. 11.4 bzw. 11.5 berechnet. Die Messpunkte $\mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{B}} = f(T)$ sind in Abb. 11.4 dargestellt. Der gemessene Wert $\mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{B}}$ für $\text{EuTi}_2(\text{PO}_4)_3$ lag bei 300 K zwei Prozent unterhalb des berechneten Werts $\mu_{\text{theo}} / \mu_{\text{B}}$ für " $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ". Da die Messung an verriebebenen Einkristallen durchgeführt wurde, deren Guinieraufnahme

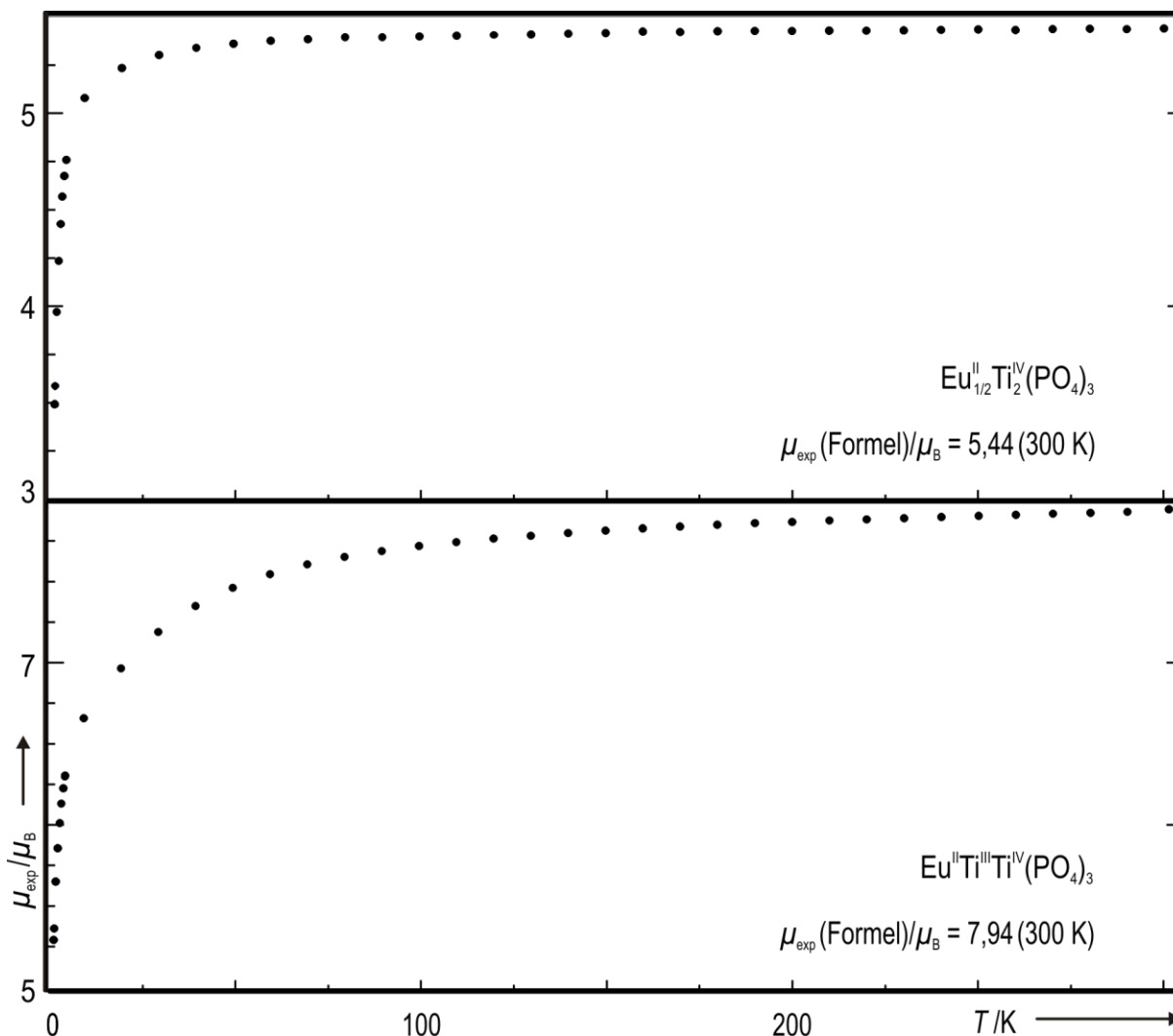


Abbildung 11.4: Magnetische Messungen $\{\mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{B}} = f(T)\}$ an den quarternären Phosphaten $\text{Eu}_{1/2}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$.

keinerlei Hinweise auf eine Fremdphase gab (s. Abb. 9.1), könnte die partielle Reduktion von Ti^{4+} durch Eu^{2+} gemäß “ $Eu^{II}_{1-n}Eu^{III}_nTi^{III}_{1+n}Ti^{IV}_{1-n}(PO_4)_3$ ” (mit $0 \leq n \leq 1$) eine Erklärung für die Unterschreitung des theoretischen Werts sein. Mit dem experimentellen Wert $\mu_{exp} / \mu_B = 7,94$ wird für die Variable n in Gl. 11.4 ein Wert von 0,051 berechnet, aus dem sich für $EuTi_2(PO_4)_3$ die Oxidationsstufen “ $Eu^{II}_{0,949}Eu^{III}_{0,051}Ti^{III}_{1,051}Ti^{IV}_{0,949}(PO_4)_3$ ” ergeben.

Der gemessene Wert μ_{exp} / μ_B für $Eu_{1/2}Ti_2(PO_4)_3$ lag knapp drei Prozent unterhalb des berechneten Werts für “ $Eu^{II}Ti^{IV}_2(PO_4)_3$ ”. Ein gewisser Anteil der Unterschreitung wird auf die Verunreinigung der Probe durch $Ti^{IV}_5O_4(PO_4)_4$ zurückgeführt ($I_{max} = 3,75\%$, s. Abb. 9.1). Bei Verwendung des Messwerts $\mu_{exp} / \mu_B = 5,44$ wird für die Variable m in Gl. 11.5 ein Wert von 0,035 berechnet, aus dem sich für $Eu_{1/2}Ti_2(PO_4)_3$ die Oxidationsstufen “ $Eu^{II}_{0,465}Eu^{III}_{0,035}Ti^{III}_{0,035}Ti^{IV}_{1,965}(PO_4)_3$ ” ergeben. Aufgrund der Verunreinigung ist anzunehmen, dass der wahre Wert von m etwas kleiner ist als 0,035.

Berechnung von μ_{theo} / μ_B für $EuTi_2(PO_4)_3$ und $Eu_{1/2}Ti_2(PO_4)_3$:

$$\mu_{theo}["Eu^{II}_{1-n}Eu^{III}_nTi^{III}_{1+n}Ti^{IV}_{1-n}(PO_4)_3"] / \mu_B =$$

$$\sqrt{(1-n) \cdot [\mu(Eu^{2+}) / \mu_B]^2 + n \cdot [\mu(Eu^{3+}) / \mu_B]^2 + (1+n) \cdot [\mu(Ti^{3+}) / \mu_B]^2} \quad (0 \leq n \leq 1) \quad (11.4)$$

$$\mu_{theo}["Eu^{II}_{1/2-m}Eu^{III}_mTi^{III}_mTi^{IV}_{2-m}(PO_4)_3"] / \mu_B =$$

$$\sqrt{(\frac{1}{2}-m) \cdot [\mu(Eu^{2+}) / \mu_B]^2 + m \cdot [\mu(Eu^{3+}) / \mu_B]^2 + m \cdot [\mu(Ti^{3+}) / \mu_B]^2} \quad (0 \leq m \leq 0,5) \quad (11.5)$$

mit: $\mu(Eu^{3+}) / \mu_B = 3,27$ {Ref.: $Eu^{III}PO_4$ }; $\mu(Eu^{2+}) / \mu_B = 7,91$ {Ref.: $Eu^{II}_3(PO_4)_2$ }; $\mu(Ti^{3+}) / \mu_B = 1,732$ {„spin-only“-Wert} ^[568]

Tabelle 11.1: Zusammenfassung der theoretischen und gemessenen magnetischen Momente μ / μ_B für die Phosphate $EuTi_2(PO_4)_3$ {“ $Eu^{II}_{1-n}Eu^{III}_nTi^{III}_{1+n}Ti^{IV}_{1-n}(PO_4)_3$ ” mit $0 \leq n \leq 1$ } und $Eu_{1/2}Ti_2(PO_4)_3$ {“ $Eu^{II}_{1/2-m}Eu^{III}_mTi^{III}_mTi^{IV}_{2-m}(PO_4)_3$ ” mit $0 \leq m \leq \frac{1}{2}$ } bei $T = 300$ K.

Phosphat ^{a)}	Konfiguration	$\mu_{theo}(\text{Formel}) / \mu_B$ ^{a,b,c)}	$\mu_{exp}(\text{Formel}) / \mu_B$ ^{d)}	Probe
$EuTi_2(PO_4)_3$	“ $Eu^{II}Ti^{III}Ti^{IV}(PO_4)_3$ ”	8,10 ($n_{min} = 0$)	7,94(3) ($n_{exp} \approx 0,051$) ^{e)}	Einkristalle
	“ $Eu^{III}Ti^{III}_2(PO_4)_3$ ”	4,08 ($n_{max} = 1$)		
$Eu_{1/2}Ti_2(PO_4)_3$	“ $Eu^{II}_{1/2}Ti^{IV}_2(PO_4)_3$ ”	5,59 ($m_{min} = 0$)	5,44(3) ($m_{exp} \approx 0,035$) ^{f)}	Pulver ^{g)}
	“ $Eu^{III}_{1/2}Ti^{III}_{1/2}Ti^{IV}_{3/2}(PO_4)_3$ ”	2,62 ($m_{max} = \frac{1}{2}$)		

^{a)} Elektronenkonfiguration von Eu^{2+} : $[Xe]4f^7$. Termsymbol des elektronischen Grundzustands von Eu^{2+} : $^8S_{7/2}$ ($L = 0, S = 7/2, J = S - L = 7/2$). Theoretisches magnetisches Moment von Eu^{2+} : $\mu_{theo}(Eu^{2+}) / \mu_B = 2 \cdot [S(S+1)]^{1/2} = 7,937$ („spin-only“-Wert). ^[568] Für die Berechnungen wurde $\mu_{exp}[Eu^{2+}, Eu^{III}_3(PO_4)_2] / \mu_B = 7,91$ (s. Abschn. 6.2.2) verwendet. ^{b)} Elektronenkonfiguration von Eu^{3+} : $[Xe]4f^6$. Termsymbol des elektronischen Grundzustands: 7F_0 ($L = 3, S = 3, J = L - S = 0$). Theoretisches magnetisches Moment von Eu^{3+} : $\mu_{theo}(Eu^{3+}) / \mu_B = g \cdot [J(J+1)]^{1/2} = 0$ (HUND'sche Formel) mit $g = 1 + \{[S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)] / [2J(J+1)]\}$ (LANDÉ Faktor). ^[568] Literaturwerte für Eu^{3+} : $3,2 \leq \mu_{exp}(Eu^{3+}) / \mu_B \leq 3,6$ ^[24,477,570,571]. $Eu^{III}_2O_3$: $\mu_{exp}(Eu^{3+}) / \mu_B = 3,50$ ($T = 298$ K). ^[23,24] Für die Berechnungen wurde $\mu_{exp}(Eu^{3+}, Eu^{III}PO_4) / \mu_B = 3,27$ (s. Abschn. 6.2.1) verwendet. ^{c)} Theoretisches magnetisches Moment von Ti^{3+} : $\mu_{theo}(Ti^{3+}) / \mu_B = 2 \cdot [S(S+1)]^{1/2} = 1,732$ („spin-only“-Wert). ^[568] ^{d)} Geschätzte Standardabweichungen. ^{e)} “ $Eu^{II}_{1-n}Eu^{III}_nTi^{III}_{1+n}Ti^{IV}_{1-n}(PO_4)_3$ ” mit $n = 0,051$ entspricht “ $Eu^{II}_{0,949}Eu^{III}_{0,051}Ti^{III}_{1,051}Ti^{IV}_{0,949}(PO_4)_3$ ”. ^{f)} “ $Eu^{II}_{1/2-m}Eu^{III}_mTi^{III}_mTi^{IV}_{2-m}(PO_4)_3$ ” mit $m = 0,035$ entspricht “ $Eu^{II}_{0,465}Eu^{III}_{0,035}Ti^{III}_{0,035}Ti^{IV}_{1,965}(PO_4)_3$ ”. ^{g)} Pulver war geringfügig durch $Ti^{IV}_5O_4(PO_4)_4$ verunreinigt (s. Abb. 9.1).

11.2.2 “Eu^{II}₁₃Eu^{III}₂Ti^{IV}(PO₄)₁₂” (Eulytin-Strukturfamilie)

Der Messwert für die Probe ($\mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{B}} = 27,92$) lag bei $T = 300$ K knapp 3,4 % unterhalb des berechneten Werts für “Eu^{II}₁₃Eu^{III}₂Ti^{IV}(PO₄)₁₂” ($\mu_{\text{theo}} / \mu_{\text{B}} = 28,89$; s. Gl. 11.6). Die Unterschreitung des theoretischen Werts wurde dabei auf eine Verunreinigung der Probe zurückgeführt. Für die Messung wurden Kristalle des orangefarbenen Phosphats ausgewählt (ca. 25 mg), auf deren Oberfläche vereinzelt winzige Kristallfragmente von Eu^{III}PO₄ (EDX) hafteten. Dies wurde jedoch erst im Anschluss an die Messung festgestellt. Die Messpunkte $\mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{B}} = f(T)$ sind in Abb. 11.5 zu sehen. Hinsichtlich des Verlaufs zeigt sich eine große Ähnlichkeit zu den Messkurven von Eu^{II}₃Eu^{III}(PO₄)₃ und Eu^{II}_{1/2}Ti^{IV}₂(PO₄)₃ (s. Abb. 6.9 und 11.4).

Berechnung von $\mu_{\text{theo}} / \mu_{\text{B}}$ für “Eu^{II}₁₃Eu^{III}₂Ti^{IV}(PO₄)₁₂”:

$$\mu_{\text{theo}}[\text{Eu}_{13}\text{Eu}_2\text{Ti}(\text{PO}_4)_{12}] / \mu_{\text{B}} = \sqrt{13 \cdot [\mu(\text{Eu}^{2+}) / \mu_{\text{B}}]^2 + 2 \cdot [\mu(\text{Eu}^{3+}) / \mu_{\text{B}}]^2} \quad (11.6)$$

mit: $\mu(\text{Eu}^{3+}) / \mu_{\text{B}} = 3,27$ {Ref.: Eu^{III}PO₄}; $\mu(\text{Eu}^{2+}) / \mu_{\text{B}} = 7,91$ {Ref.: Eu^{II}₃(PO₄)₂}

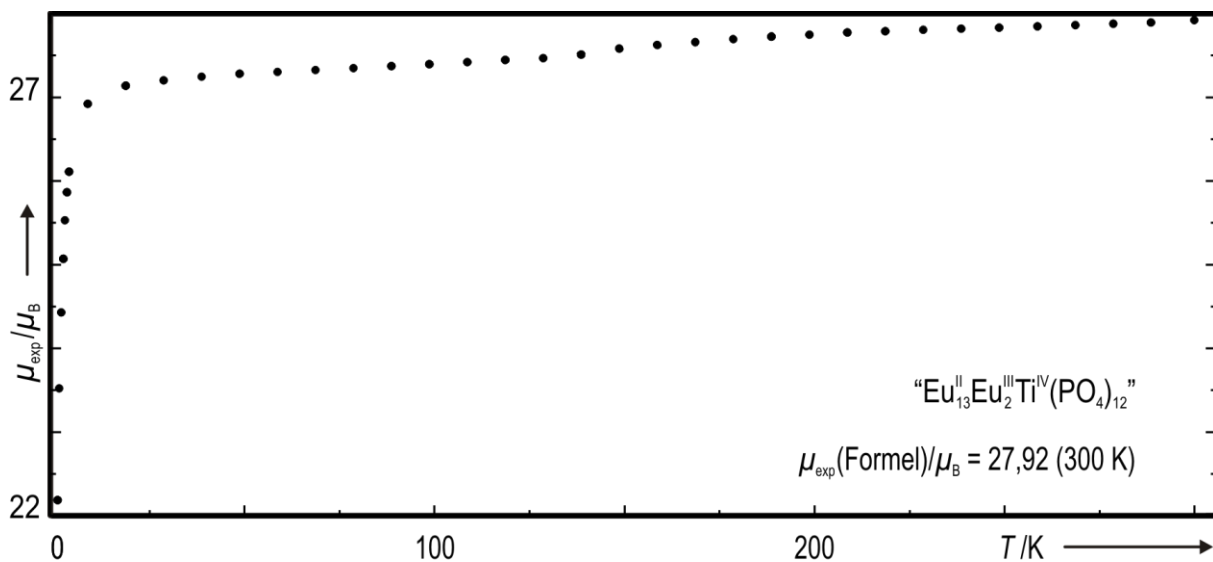


Abbildung 11.5: Magnetische Messung $\{\mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{B}} = f(T)\}$ an “Eu^{II}₁₃Eu^{III}₂Ti^{IV}(PO₄)₁₂” (Produkt aus Exp. Nr. 5 in Tab. 12.1). Im Temperaturbereich zwischen 100 K und 200 K sind in regelmäßigen Abständen kleine Wertesprünge für $\mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{B}}$ zu erkennen, die vermutlich durch eine Störung während der Messung verursacht wurden.

12 Redoxverhalten von Europium(III)-orthophosphat gegenüber Übergangsmetallen

12.1 Einführung

In diesem Abschnitt wird das Reaktionsverhalten von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ gegenüber den Metallen der Nebengruppen des PSE (Periodensystem der Elemente) vorgestellt. Als Ausgangspunkt dienten die Erkenntnisse aus den Gleichgewichtsuntersuchungen im Vierstoffsystem $\text{Eu} / \text{Ti} / \text{P} / \text{O}$ (vgl. Abschn. 8). So ließ sich Eu^{3+} in $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ durch Umsetzung mit Titan reduzieren. Das Produkt war ein quarternäres Phosphat mit *Eulytin*-Struktur ($\text{Eu}_{13}\text{Eu}_{12}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$, vgl. Abschn. 9.2). Die große Reduktionskraft von Titan führte darüber hinaus zur Entstehung von $\text{P}_4(\text{g})$ (s. Abb. 9.2). Diese Beobachtungen deckten sich gut mit den Beschreibungen von P. SCHMIDT [466] hinsichtlich des Redoxverhaltens von Titan und seinen Homologen in oxidischen Systemen (s. Abb. 12.1). Im Gegensatz zu Ti, Hf und Zr weisen die rechts davon stehenden Metalle einen mehr oder weniger großen Koexistenzbereich mit Eu^{3+} auf (oberhalb der roten Linie). Es konnte davon ausgegangen werden, dass edlere Metalle (wie Kupfer oder Rhodium) nicht mit $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ reagieren. Neben den Metallen der vierten Nebengruppe schienen Vanadium, Niob, Tantal, Chrom und Mangan die aussichtsreichsten Kandidaten für die Reduktion von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ zu sein, da diese Metalle in oxidischen Systemen lediglich sehr kleine Koexistenzbereiche mit Eu^{3+} aufweisen. Es war vorstellbar, dass diese Koexistenzbereiche in phosphatischer Matrix kleiner werden oder ganz verschwinden. Letztendlich führten die Experimente zu mehreren neuen, quarternären Phosphaten, die der *Eulytin*- und *Whitlockit*-Strukturfamilie zugeordnet werden konnten. Die Phosphate mit *Whitlockit*-artiger Struktur (isotyp zu $\text{Sr}_{18}\text{Fe}_{13}(\text{PO}_4)_{14}$, [583] s. Abb. 12.2 und 12.3) traten lediglich bei den Experimenten mit Chrom und Mangan auf. Phosphate mit *Eulytin*-Struktur wurden bei Experimenten mit Titan, Hafnium, Vanadium, Chrom, Tan-

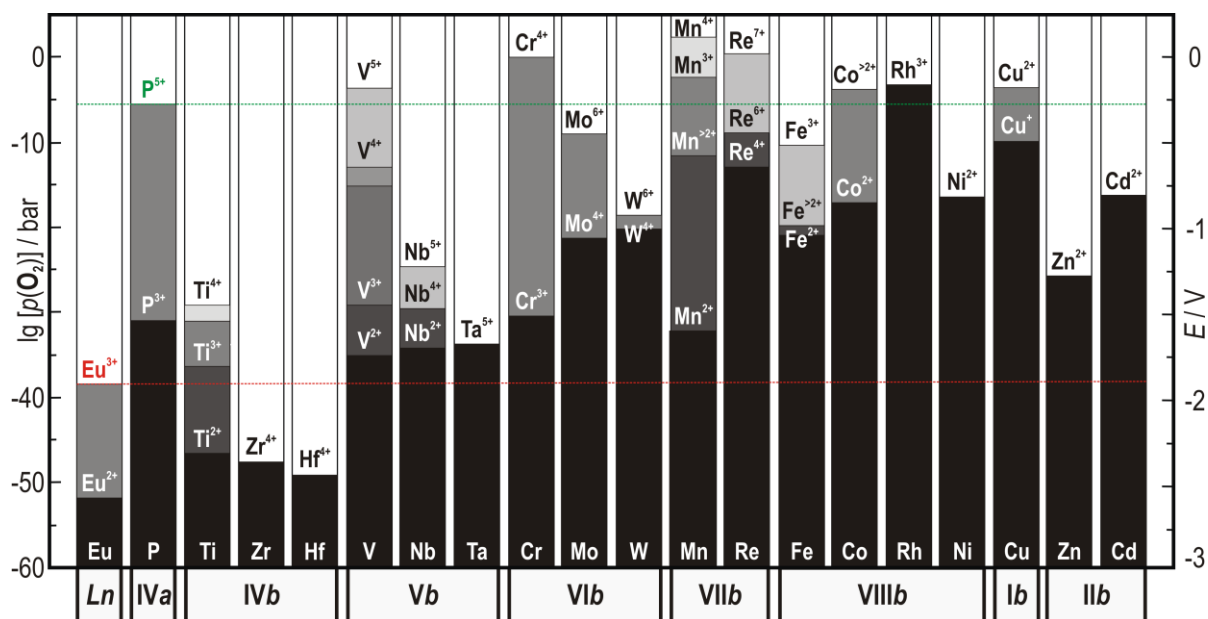


Abbildung 12.1: Sauerstoffkoexistenzdrücke bei $T = 1000 \text{ K}$ für ausgewählte binäre Systeme Metall / Sauerstoff im Vergleich zum System Phosphor / Sauerstoff (in Anlehnung an P. SCHMIDT [466]).

tal und Zink erhalten. Die Vertreter mit $M^{\geq 3+}$ sind entsprechend $\text{Eu}^{\text{II}}_{3+4n+3m}\text{Eu}^{\text{III}}_m M^{\text{III}+n}(\text{PO}_4)_{3+3n+3m}$ (m : Anteil an $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$; n : natürliche Zahl) zusammengesetzt, diejenigen mit zweiwertigen Übergangsmetallionen entsprechend $\text{Eu}^{\text{II}}_{2+3m}\text{Eu}^{\text{III}}_{1+m} M^{\text{II}}(\text{PO}_4)_{3+3m}$ (m : Anteil an $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$). Mit Chrom waren beide Varianten vorstellbar, da die Potentiale der Redoxpaare $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ und $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ in der Spannungsreihe für Oxide nahe beieinander liegen. Zudem sind sowohl $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [592] als auch $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ [599] bekannt.

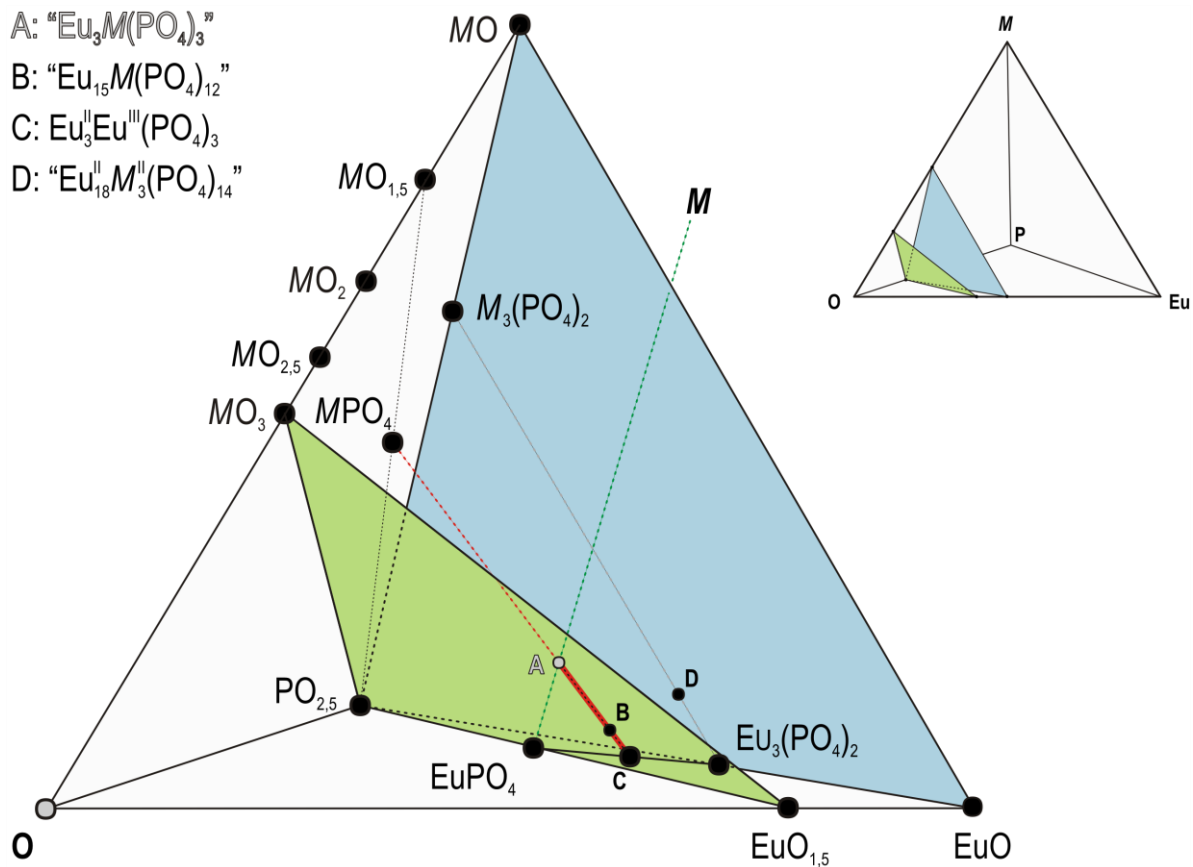


Abbildung 12.2: Schematische Darstellung der Lage von Phosphaten mit *Eulytin*- bzw. *Whitlockit*-Struktur in Vierstoffsystemen $\text{Eu} / \text{M} / \text{P} / \text{O}$. Alle Zusammensetzungen für Verbindungen mit *Eulytin*-Struktur liegen auf der roten Linie zwischen $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (C) und $\text{Eu}^{\text{II}}_3 M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (A). Die beobachteten Phosphate mit *Whitlockit*-artiger Struktur haben eine Zusammensetzung entsprechend Punkt D {quasi-binäres System $\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2 / M^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ }.

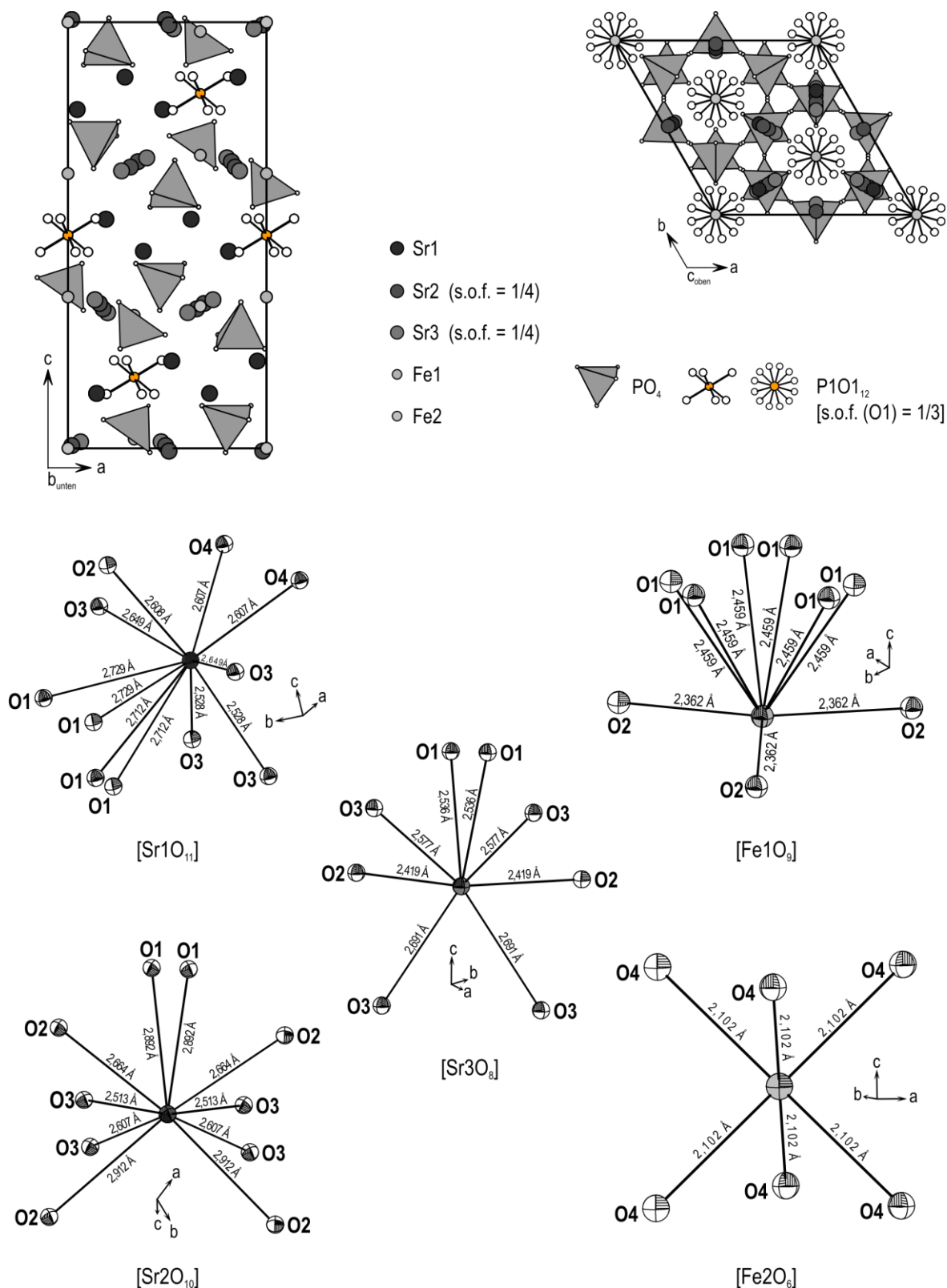


Abbildung 12.3: Kristallstruktur von $\text{Sr}^{\text{II}}_{18}\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_{14}$ [583] {Whitlockit-Strukturfamilie, [601] RG: $R\bar{3}m$ (Nr. 166), $Z = 3$, $a = 10,6102(1) \text{ \AA}$, $c = 19,7135(1) \text{ \AA}$ } und ORTEP-Darstellung [613] der Koordinationssphäre um Strontium und Eisen. Die perspektivische Darstellung senkrecht zur Ebene ac täuscht „ $[\text{PO}_6]^-$ “-Gruppen vor. Es handelt sich jedoch um „ $[\text{P}_{10}\text{I}_{12}]^-$ “-Gruppen. Die vermeintlich große Koordinationszahl von P resultiert aus den drei Ausrichtungsmöglichkeiten der Phosphatgruppen in dieser Struktur. Beim Vergleich mit Abb 12.4 zeigt sich die strukturelle Verwandtschaft mit $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Whitlockit). [128] Weitere strukturell mit $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ verwandte, quarternäre Phosphate sind $\text{Sr}^{\text{II}}_{18,2}\text{Cu}^{\text{II}}_{2,8}(\text{PO}_4)_{14}$, [584] $\text{Sr}^{\text{II}}_{18,4}\text{Co}^{\text{II}}_{2,6}(\text{PO}_4)_{14}$ [585] und $\text{Sr}^{\text{II}}_{18,6}\text{Ni}^{\text{II}}_{2,4}(\text{PO}_4)_{14}$. [586]

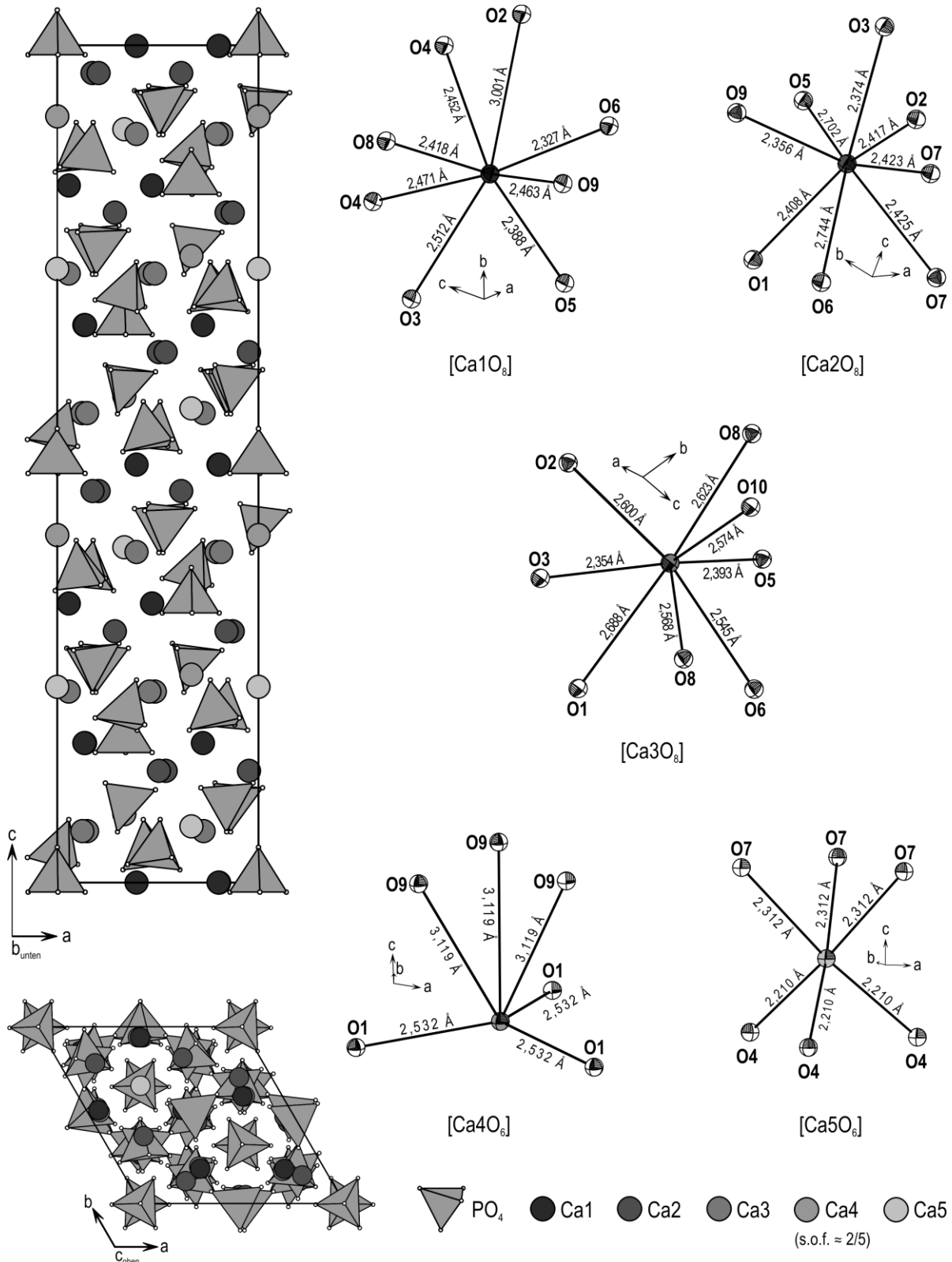


Abbildung 12.4: Kristallstruktur von $\beta\text{-Ca}_{13}(\text{PO}_4)_2$ ^[600] {Mineralbezeichnung: *Whitlockit*,^[128,601] RG: $R3c$ (Nr. 161), $Z = 21$, $a = 10,4352(2)$ Å, $c = 37,4029(5)$ Å} und ORTEP-Darstellung ^[613] der Koordinationssphäre um Calcium.

12.2 Experimente

Die Untersuchungen erfolgten mittels Festkörperreaktionen in evakuierten Quarzglasampullen bei Temperaturen um 1100 °C mit variierenden Reaktionszeiten. Die Einwaagepunkte sind in Abb. 12.5 zusammengefasst. Die Daten zu den Experimenten können Tab. 12.1 entnommen werden. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt in Abschn. 12.3.

A: " $\text{Eu}_{15}\text{M}(\text{PO}_4)_{12}$ "

B: " $\text{Eu}_{18}\text{M}_3(\text{PO}_4)_{14}$ "

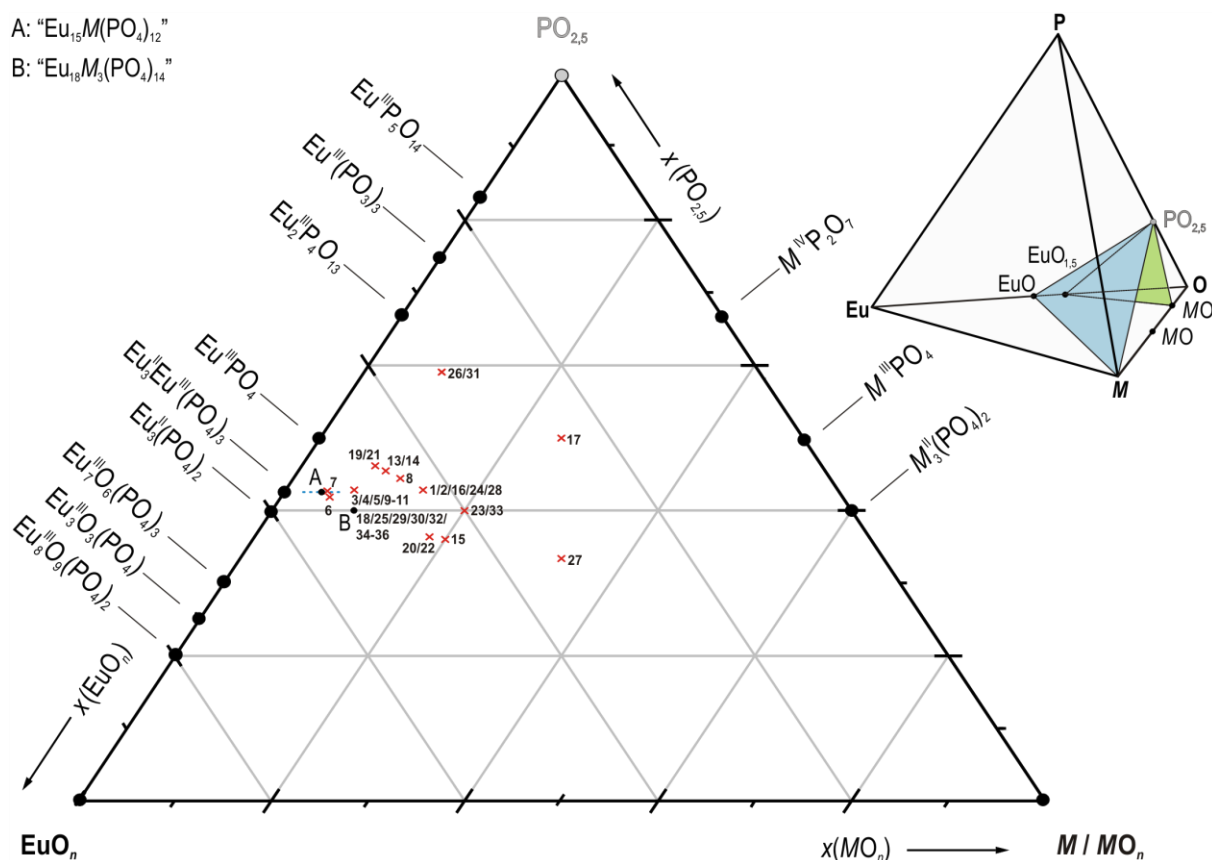


Abbildung 12.5: Einwaagepunkte (x) bei den durchgeführten Experimenten zur Untersuchung des Redoxverhaltens von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ gegenüber Übergangsmetallen. Die Nummerierung neben den Einwaagepunkten bezieht sich auf Tab. 12.1.

Tabelle 12.1: Zusammenfassung der Experimente zur Untersuchung des Redoxverhaltens von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ gegenüber den Metallen der Nebengruppen IVb bis VIIIb sowie Ib bis IIb. Die Reaktionstemperaturen sind mit einer Genauigkeit von etwa 20 °C angegeben. Die Guinieraufnahmen der Produkte sind in Anh. A zu finden (Abb. A17 bis A27).

Exp. Nr.	Einwaage	Reaktanden	m /mg	n /mmol	g /°C	t /d	Produkte ^{a)} (nach Guinieraufnahme)
Nebengruppe IVb: Titan, Zirkonium, Hafnium							
1	$\text{Eu}_3\text{TiP}_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ Ti	250,0 16,2	1,01 0,34	1100	17	" $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_{2}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ " (53 %) $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (47 %) $\text{P}_4(\text{g})$ ^{b)}
2	$\text{Eu}_3\text{TiP}_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Ti}^{\text{III}}\text{PO}_4$	180,0 39,8	0,28 0,28	1100	12	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (57 %) " $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_{2}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ " (43 %) $\text{P}_4(\text{g})$ ^{b)}

- Fortsetzung von Tabelle 12.1 -

3	$\text{Eu}_7\text{TiP}_6\text{O}_{24}$	$\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ Ti	150,0 229,4 11,1	0,23 0,93 0,23	1100	17	“ $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ ” (85 %) $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (14 %) $\text{P}_4(\text{g})^{\text{b}}$
4	$\text{Eu}_7\text{TiP}_6\text{O}_{24}$	$\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ $\text{Ti}^{\text{III}}\text{PO}_4$	180,0 34,4 19,9	0,28 0,14 0,14	1100	12	“ $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ ” (90 %) $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (10 %) $\text{P}_4(\text{g})^{\text{b}}$
5	$\text{Eu}_7\text{TiP}_6\text{O}_{24}^{\text{c}}$	$\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ $\text{Ti}^{\text{III}}\text{PO}_4$	180,0 34,4 19,9	0,28 0,14 0,14	1100	2	“ $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ ” $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ $\text{P}_4(\text{g})^{\text{b,d}}$
6	$\text{Eu}_{62}\text{Ti}_6\text{P}_{49}\text{O}_{196}$	$\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ $\text{Ti}^{\text{III}}\text{PO}_4$	121,2 11,7 9,0	0,19 0,05 0,06	1100	2	“ $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ ” $\text{P}_4(\text{g})^{\text{b}}$
7	$\text{Eu}_{83}\text{Ti}_7\text{P}_{67}\text{O}_{268}$	$\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ $\text{Ti}^{\text{III}}\text{PO}_4$	147,1 34,69 10,0	0,23 0,14 0,07	1100	2	“ $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ ” $\text{P}_4(\text{g})^{\text{b}}$
8	$\text{Eu}_4\text{ZrP}_4\text{O}_{16}$	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ Zr	210,0 19,4	0,85 0,21	1100	11	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (47 %) “ $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Zr}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ ” (34 %) $\text{Zr}^{\text{IV}}\text{O}_2$ (19 %) $\text{P}_4(\text{g})^{\text{b}}$
9	$\text{Eu}_7\text{ZrP}_6\text{O}_{24}$	$\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ Zr	150,0 229,4 21,2	0,23 0,93 0,23	1100	17	“ $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Zr}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ ” (61 %) $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (24 %) $\text{Zr}^{\text{IV}}\text{O}_2$ (15 %) $\text{P}_4(\text{g})^{\text{b}}$
10	$\text{Eu}_7\text{HfP}_6\text{O}_{24}$	$\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ Hf	150,0 229,4 41,5	0,23 0,93 0,23	1100	17	“ $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Hf}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ ” (43 %) $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (28 %) $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (20 %) ^e $\text{Hf}^{\text{IV}}\text{O}_2$ (9 %) $\text{P}_4(\text{g})^{\text{b}}$
Nebengruppe Vb: Vanadium, Niob, Tantal							
11	$\text{Eu}_7\text{VP}_6\text{O}_{24}$	$\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ V	150,0 229,4 11,8	0,23 0,93 0,23	1100	17	“ $\text{Eu}^{\text{II}}_{12}\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{V}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_{12}$ ” (56 %) $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (44 %) $\text{P}_4(\text{g})^{\text{b,f}}$
12	$\text{Eu}_3\text{VP}_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ V	250,0 17,2	1,01 0,34	1100	17	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (85 %) “ $\text{Eu}^{\text{II}}_{12}\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{V}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_{12}$ ” (15 %) $\text{P}_4(\text{g})^{\text{b,f}}$
13	$\text{Eu}_5\text{NbP}_5\text{O}_{20}$	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ Nb	210,0 15,8	0,85 0,17	1100	11	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (72 %) $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Nb}^{\text{V}}_2\text{O}_6$ (15 %) NbP (13 %) ^f
14	$\text{Eu}_5\text{TaP}_5\text{O}_{20}$	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ Ta	210,0 30,8	0,85 0,17	1100	11	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (78 %) “ $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ta}^{\text{V}}_2\text{O}_6$ ” (19 %) $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (3 %) $\text{P}_4(\text{g})^{\text{b,f}}$

- Fortsetzung von Tabelle 12.1 -

15	$\text{Eu}_{11}\text{Ta}_5\text{P}_9\text{O}_{36}$	$\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ Ta	104,6 100,0 73,3	0,16 0,40 0,40	1100	7	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (39 %) “ $\text{Eu}^{\text{III}}_{14}\text{Eu}^{\text{III}}\text{Ta}^{\text{V}}(\text{PO}_4)_{12}$ ” (13 %) “ $\text{Eu}^{\text{III}}\text{Ta}^{\text{V}}_2\text{O}_6$ ” (38 %) TaP (10 %) ^{f)}
Nebengruppe VIb: Chrom, Molybdän, Wolfram							
16	$\text{Eu}_3\text{CrP}_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ Cr	210,0 14,6	0,85 0,28	1100	11	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (64 %) “ $\text{Eu}^{\text{III}}_{11}\text{Eu}^{\text{III}}_4\text{Cr}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_{12}$ ” (25 %) $\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ (11 %) $\text{P}_4(\text{g})$ ^{b,f,g)}
17	$\text{Eu}_2\text{Cr}_2\text{P}_4\text{O}_{15}$	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{P}_2\text{O}_7$	246,9 139,0	1,00 0,50	1100	11	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (61 %) $\text{Cr}^{\text{II}}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (39 %) ^{h)}
18	$\text{Eu}_{18}\text{Cr}_3\text{P}_{14}\text{O}_{56}$	$\text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Cr}^{\text{III}}\text{PO}_4$ Cr	300,0 22,7 4,0	0,46 0,15 0,08	1100	17	$\text{Eu}^{\text{III}}_{18}\text{Cr}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_{14}$ $\text{P}_4(\text{g})$ ^{b,f)}
19	$\text{Eu}_6\text{MoP}_6\text{O}_{24}$	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ Mo	140,0 9,1	0,57 0,09	1100	4	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (98 %) Mo (2 %) ^{f)}
20	$\text{Eu}_{15}\text{Mo}_6\text{P}_{12}\text{O}_{48}$	$\text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ Mo	130,7 100,0 38,8	0,20 0,40 0,40	1100	7	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (61 %) MoP (39 %)
21	$\text{Eu}_6\text{WP}_6\text{O}_{24}$	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ W	140,0 17,4	0,57 0,09	1100	4	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (98 %) W (2 %) ^{f)}
22	$\text{Eu}_{15}\text{W}_6\text{P}_{12}\text{O}_{48}$	$\text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ W	130,8 100,0 74,5	0,20 0,40 0,40	1100	7	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (48 %) WP (35 %) W (10 %) $\text{Eu}^{\text{III}}\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (7 %)
Nebengruppe VIIb: Mangan, Rhenium							
23	$\text{Eu}_2\text{MnP}_2\text{O}_8$	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ Mn	210,0 23,4	0,85 0,43	1100	11	$\text{Eu}^{\text{III}}_{18}\text{Mn}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_{14}$ Unbekannte Phase ($I_{\text{max}} \approx 16 \%$, $4\theta \approx 62,6^\circ$) $\text{P}_4(\text{g})$ ^{b,f,i)}
24	$\text{Eu}_3\text{MnP}_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ Mn	250,0 18,5	1,01 0,34	900	18	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (56 %) $\text{Eu}^{\text{III}}_{18}\text{Mn}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_{14}$ (44 %) Unbekannte Phase ($I_{\text{max}} \approx 31 \%$, $4\theta \approx 62,6^\circ$) $\text{P}_4(\text{g})$ ^{b,f)}
25	$\text{Eu}_{18}\text{Mn}_3\text{P}_{14}\text{O}_{56}$	$\text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Mn}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$	180,0 16,5	0,28 0,05	1100	7	$\text{Eu}^{\text{III}}_{18}\text{Mn}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_{14}$ $\text{P}_4(\text{g})$ ^{b,f)}
26	$\text{Eu}_{81}\text{Re}_{20}\text{P}_{146}\text{-O}_{324}$ ^{j)}	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ Re P	200,0 37,7 20,0	0,81 0,20 0,65	1100	7	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (90 %) Re_6P_{13} (10 %) $\text{P}_4(\text{g})$ ^{b)}
Nebengruppe VIIIb: Eisen, Cobalt, Rhodium, Nickel							
27	EuFePO_4	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ Fe	250,0 56,5	1,01 1,01	1100	7	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (90 %) Fe (10 %) ^{f)}

- Fortsetzung von Tabelle 12.1 -

28	$\text{Eu}_3\text{FeP}_3\text{O}_{12}$	$\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4$	180,0 42,0	0,28 0,28	1100	7	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (95 %) Fe (5 %) ^{f)}
29	$\text{Eu}_{18}\text{Fe}_3\text{P}_{14}\text{O}_{56}$	$\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4$ Fe	300,0 23,2 4,2	0,46 0,15 0,08	1100	17	“ $\text{Eu}^{\text{II}}_{11}\text{Eu}^{\text{III}}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_{12}$ ” (65 %) $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (29 %) $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (5 %) Fe (1 %) ^{f)}
30	$\text{Eu}_{18}\text{Co}_3\text{P}_{14}\text{O}_{56}$	$\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Co}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$	110,0 10,4	0,17 0,03	1100	7	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (45 %) $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (43 %) Co (12 %)
31	$\text{Eu}_{81}\text{Rh}_{20}\text{P}_{146}\text{-O}_{324}$ ⁱ⁾	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ Rh P	200,0 20,8 20,0	0,81 0,20 0,65	1100	7	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ Unbekannte Phase ($I_{\text{max}} \approx 25\%$, $4\theta \approx 50,6^\circ$) $\text{P}_4(\text{g})$ ^{b)}
32	$\text{Eu}_{18}\text{Ni}_3\text{P}_{14}\text{O}_{56}$	$\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Ni}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$	110,0 10,4	0,17 0,03	1100	7	$\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (70 %) $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (25 %) Ni (5 %)
Nebengruppe Ib: Kupfer							
33	$\text{Eu}_2\text{CuP}_2\text{O}_8$	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ Cu	210,0 27,0	0,85 0,42	1080	4	$\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (68 %) Cu (32 %)
34	$\text{Eu}_{18}\text{Cu}_3\text{P}_{14}\text{O}_{56}$	$\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Cu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$	110,0 10,8	0,17 0,03	1100	7	$\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (80 %) $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (13 %) Cu (7 %)
Nebengruppe IIb: Zink, Cadmium							
35	$\text{Eu}_{18}\text{Zn}_3\text{P}_{14}\text{O}_{56}$	$\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Zn}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$	110,7 11,0	0,17 0,03	1100	7	“ $\text{Eu}^{\text{II}}_{11}\text{Eu}^{\text{III}}_4\text{Zn}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_{12}$ ” (87 %) $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (12 %) $\text{P}_4(\text{g})$ ^{b)}
36	$\text{Eu}_{18}\text{Cd}_3\text{P}_{14}\text{O}_{56}$	$\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Cd}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$	180,0 24,5	0,28 0,05	1100	7	$\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (85 %) $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (15 %) $\text{Cd}(\text{g})$ ^{k)}

^{a)} Massenanteile in Prozent aus halbquantitativer Analyse mit dem Programm MATCH! ^[517]. ^{b)} orangefarbener bis kirschroter Beschlag an den Enden der Ampulle beim Abschrecken an Luft. ^{c)} zusätzlich 5 mg Iod (0,04 mmol) und 45 mg roter Phosphor (1,45 mmol) („Mineralisator“). ^{d)} Phasenseparation erkennbar (gut ausgebildete Kristalle beider Festkörper). ^{e)} Die Bildung von $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ wurde auf eine oberflächliche Passivierung des verwendeten Hafniumpulvers (s. Tab. B38) während der Einwaage zurückgeführt. In Bereichen mit $\text{Hf}^{\text{IV}}\text{O}_2$ reagierten die Edukte $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und $\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ nach Gl. 3.8. ^{f)} Ampullenangriff. ^{g)} Es waren türkisfarbene und schwarze Kristalle auf der Oberfläche des Pellets zu erkennen. ^{h)} keine Reaktion. ⁱ⁾ Auf der Oberfläche des Pellets waren einige blaue Kristalle zu erkennen. Ab $\vartheta \approx 925^\circ\text{C}$ begann das Gemenge zu schmelzen. ^{j)} zusätzlich 20 mg Iod (0,16 mmol) („Mineralisator“). ^{k)} Da die Reaktionstemperatur oberhalb des Siedepunktes von Cadmium ($\vartheta \approx 767^\circ\text{C}$) ^[306] lag, verdampfte das Metall vermutlich aus dem Produktgemenge. In der Guinieraufnahme des Produkts waren keine Reflexe von Cadmium zu erkennen.

12.3 Diskussion der experimentellen Ergebnisse

12.3.1 Nebengruppe IVb: Titan, Zirkonium, Hafnium

Alle Metalle der vierten Nebengruppe reduzieren Eu^{3+} in $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$. In den resultierenden Phosphaten mit *Eulytin*-Struktur weisen Zirkonium und Hafnium die Oxidationszahl +4 auf. Diese Schlussfolgerung ergab sich aus dem bekannten Redoxverhalten dieser Metalle in oxidischen Systemen (s. Abb. 12.1) und in wässriger Lösung (Tab. 12.2). Das Gleiche gilt vermutlich auch für Titan. Die Experimente mit den Einwaagen " $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ " und " $\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{M}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_6$ " (Nr. 1 bis Nr. 5 in Tab. 12.1) führten im Falle von Titan zu " $\text{Eu}^{\text{III}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ ". Als weitere Produkte wurden $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und $\text{P}_4(\text{g})$ erhalten. Im Falle von Zirkonium und Hafnium war bei entsprechenden Einwaagen (s. Exp. Nr. 8 bis Nr. 10) zusätzlich $\text{M}^{\text{IV}}\text{O}_2$ in den Produktgemengen enthalten. Damit bestätigten die Experimente auch für die quarternären Phosphate mit Zirkonium und Hafnium ein Eu/M -Verhältnis von größer sieben (s. Gl. 12.1 und Gl. 12.2). Die Zusammensetzungen der Phosphate mit Titan, Zirkonium und Hafnium sind vermutlich identisch. Bei den Experimenten mit Titan wurde in keinem einzigen Fall $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_2$ in den Produktgemengen gefunden. Die Ergebnisse aus den Untersuchungen zum quarternären System $\text{Eu} / \text{Ti} / \text{P} / \text{O}$ ließen die Annahme zu, dass bei Reaktionen zwischen $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und Titan ein anderes Titanoxid entsteht (s. Gl. 8.8 und Gl. 8.9 in Abschn. 8.2.2). Abbildung 12.6 fasst die Ergebnisse aus den Experimenten mit Zirkonium und Hafnium zusammen. Die orangene Farbe der Phosphate wird auf einen IVCT($\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$) zurückgeführt.

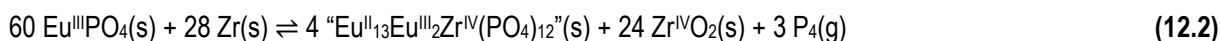


Tabelle 12.2: Vergleich der Standardelektrodenpotentiale E^0 von Eu, P, Ti, Zr und Hf in wässriger Lösung.

Metall	Gruppe	Ox. + $x \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Red.}$	$E^0 / \text{V}^{\text{a}}$	Ref.
Eu	Lanthanoide	$\text{Eu}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Eu}$	-2,81	[573]
		$\text{Eu}^{3+} + 3 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Eu}$	-1,99	[574]
		$\text{Eu}^{3+} + \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+}$	-0,35	[575]
P	Pnictide	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3 \text{ H}^+ + 3 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{P} + 3 \text{ H}_2\text{O}$	-0,50	[576]
		$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,28	[576]
		$\text{P}_{\text{rot}} + 3 \text{ H}^+ + 3 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{PH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	-0,11	[573]
Ti	IVb (3d)	$\text{Ti}^{3+} + 3 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1,37	[577]
		$[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+} + 2 \text{ H}^+ + 4 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Ti} + \text{H}_2\text{O}$	-0,86	[576]
		$[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+} + 2 \text{ H}^+ + \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,10	[578]
Zr	IVb (4d)	$\text{Zr}^{4+} + 4 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Zr}$	-1,45	[573]
Hf	IVb (5d)	$[\text{Hf}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+} + 2 \text{ H}^+ + 4 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Hf} + \text{H}_2\text{O}$	-1,72	[574]

^{a)} Die Werte beziehen sich auf die bei $\mathcal{G} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p = 1,01325 \text{ bar}$ an einer Wasserstoffelektrode ablaufende Redoxreaktion $2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$ mit $c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($E^0 = 0,00 \text{ V}$).

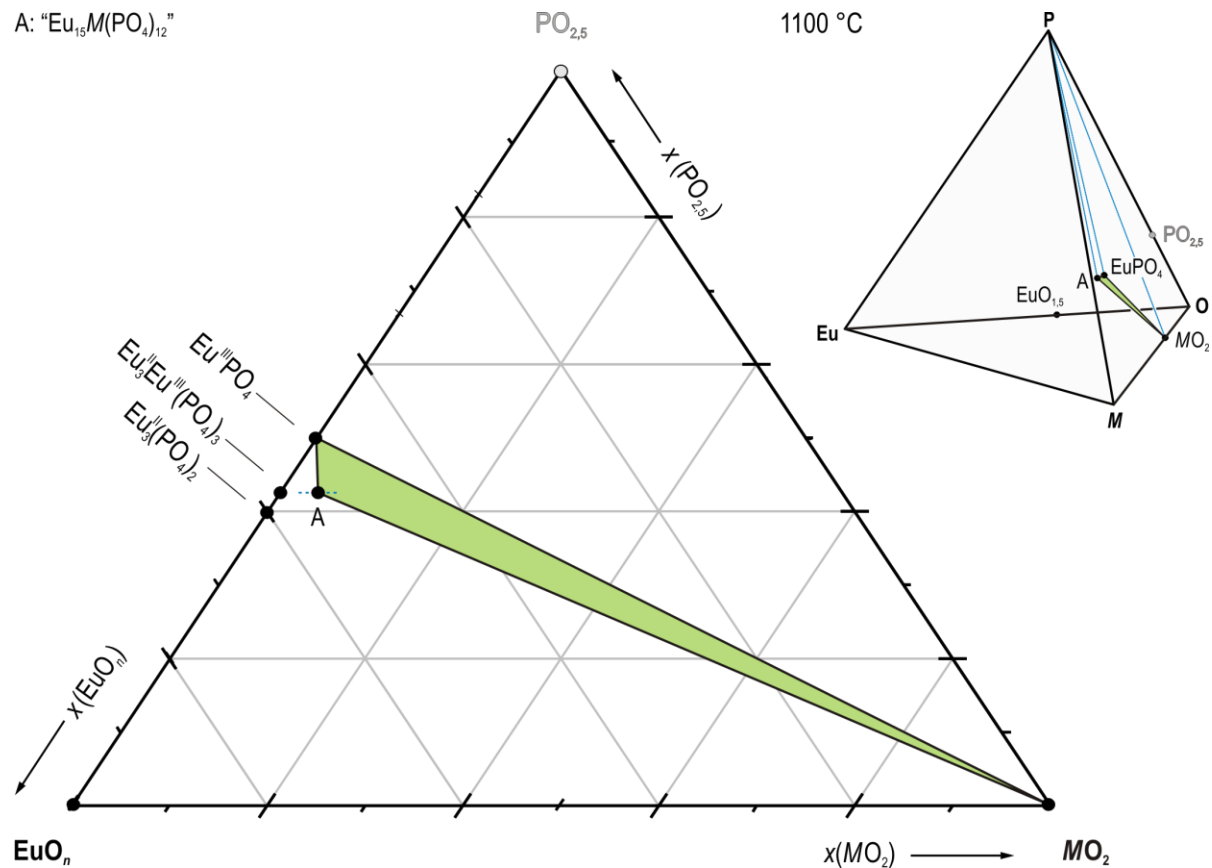
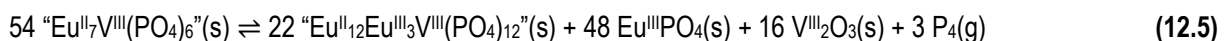


Abbildung 12.6: Gleichgewichtsbeziehungen (—) von " $\text{Eu}_{13}\text{Eu}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ " (mit M : Zr, Hf) im quaternären System $\text{Eu} / M / P / O$ bei $\vartheta \approx 1100$ °C (s. Exp. Nr. 1 bis Nr. 10 in Tab. 12.1). Gleichgewichtsphasen sind als schwarze Punkte (●) dargestellt. Bekannte Verbindungen, die bei den Bedingungen der Experimente nicht auftraten, sind als graue Punkte (●) dargestellt. Bei den Untersuchungen zum Vierstoffsystem $\text{Eu} / \text{Ti} / P / O$ wurden keine Hinweise auf die Koexistenz zwischen " $\text{Eu}_{13}\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ " und $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_2$ gefunden. Die blauen Linien (—) symbolisieren die Koexistenz zwischen einer festen Phase und $\text{P}_4(\text{g})$.

12.3.2 Nebengruppe Vb: Vanadium, Niob, Tantal

Alle Metalle der fünften Nebengruppe reduzieren Eu^{3+} in $\text{Eu}^{\text{II}}\text{PO}_4$. Bei den Experimenten mit Vanadium {s. Exp. Nr. 11 (Einwaage: " $\text{Eu}_7\text{V}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_6$ ") und Nr. 12 {Einwaage: " $\text{Eu}_3\text{V}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ "} in Tab. 12.1) resultierte ein Phosphat mit *Eulytin*-Struktur {vermutlich " $\text{Eu}_{12}\text{Eu}^{\text{II}}\text{V}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_{12}$ "}. In phosphatischer Matrix liegt das Potential von V/V^{3+} offenbar unterhalb des Potentials von $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ (vgl. rote Linie in Abb. 12.1), so dass eine Redoxreaktion möglich war. In wässriger Lösung würde man ebenfalls eine Redoxreaktion zwischen Eu^{3+} durch V erwarten (s. Gl. 12.3 und Tab. 12.3). Wie bei den entsprechenden Experimenten mit Titan konnten auch im Falle von Vanadium lediglich $\text{Eu}^{\text{II}}\text{PO}_4$ und $\text{P}_4(\text{g})$ als Nebenprodukte festgestellt werden (s. Abb. 12.7). Eine Reaktion nach Gl. 12.4 bzw. Gl. 12.5 wurde ausgeschlossen, da $\text{V}^{\text{III}}\text{O}_3$ [602] und $\text{P}_4(\text{g})$ bei Temperaturen um 1000 °C nicht koexistieren.^[473]



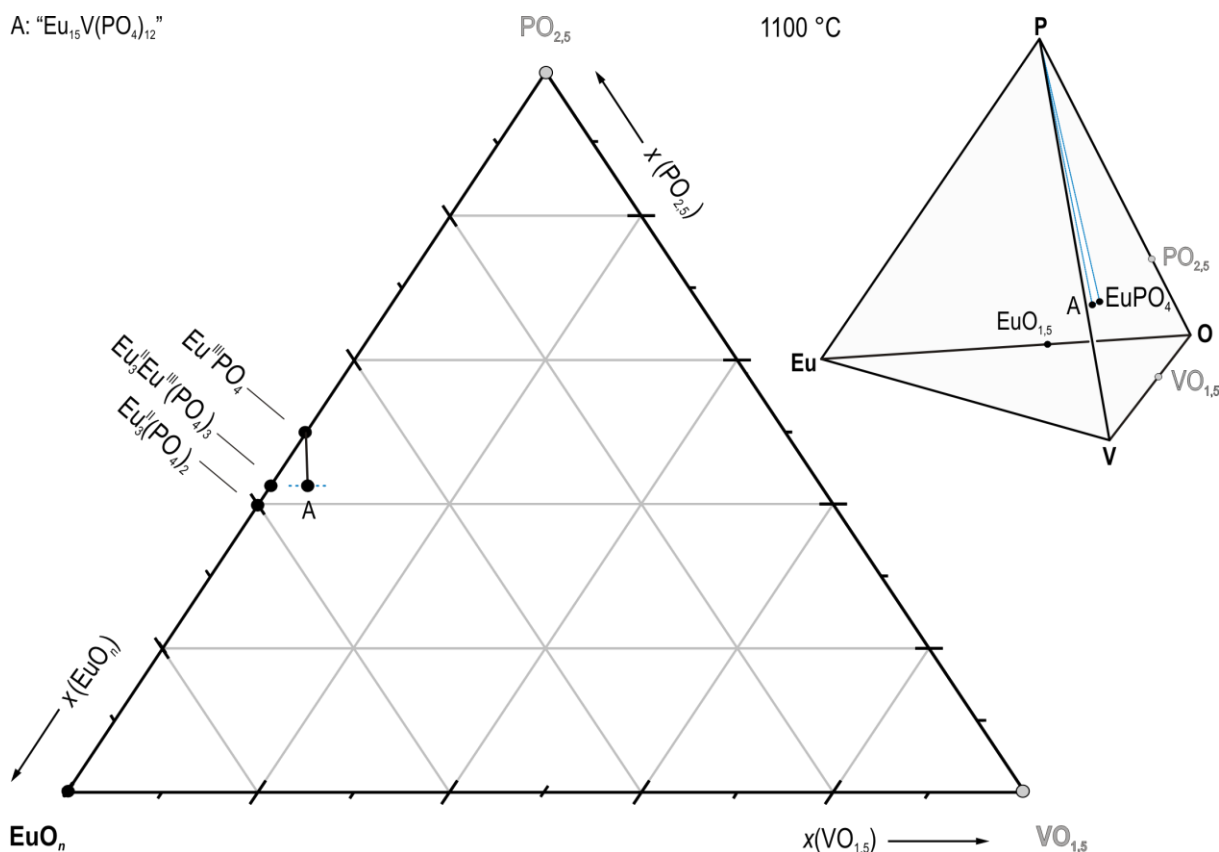
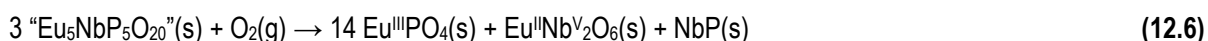


Abbildung 12.7: Gleichgewichtsbeziehungen (—) von "Eu₁₂Eu^{III}V^{III}(PO₄)₁₂" im Vierstoffsystem Eu / V / P / O bei $\vartheta \approx 1100$ °C (s. Exp. Nr. 11 und Nr. 12 in Tab. 12.1). Gleichgewichtsphasen sind als schwarze Punkte (●) dargestellt. Bekannte Verbindungen, die bei den Bedingungen der Experimente nicht auftraten, sind als graue Punkte (●) dargestellt. Die blauen Linien (—) symbolisieren die Koexistenz zwischen einer festen Phase und P₄(g).

Das Glühen eines Gemenges aus fünf Teilen Eu^{III}PO₄ und einem Teil Niob bei 1100 °C führte zu den Produkten Eu^{III}PO₄, Nb^{III}P und Eu^{II}Nb^V₂O₆ (s. Exp. Nr. 13 in Tab. 12.1). Es wird angenommen, dass Restsauerstoff in der Ampulle eine Reaktion nach Gl. 12.6 verursachte. Das beobachtete Redoxverhalten zwischen Eu^{II}PO₄ und Niob steht im Einklang mit dem zu erwartenden Verhalten der Redoxpaare Eu²⁺/Eu³⁺ und Nb/Nb³⁺ (bzw. Nb³⁺/Nb⁵⁺) in wässriger Lösung (s. Tab. 12.3, s. Gl. 12.7 und 12.8). Aufgrund lediglich eines Experiments mit Niob soll die Existenz eines quarternären Phosphats mit Eu und Nb nicht ausgeschlossen werden. Abbildung 12.8 fasst die Ergebnisse aus dem Experiment mit Niob zusammen.



Auch Tantal ließ sich erfolgreich zur Reduktion von Eu³⁺ in Eu^{III}PO₄ einsetzen. Ein Experiment, bei dem ein Gemenge aus Eu^{III}PO₄ und Tantal $\{n(\text{Eu})/n(\text{Ta}) = 5$ (Exp. Nr. 14 in Tab. 12.1)} geglüht wurde, führte zu den Produkten Eu^{III}PO₄, Eu^{III}₃Eu^{III}(PO₄)₃ und β-"Eu^{II}Ta^V₂O₆" und P₄(g) (s. Gl. 12.9 und Abb. 12.9). Die

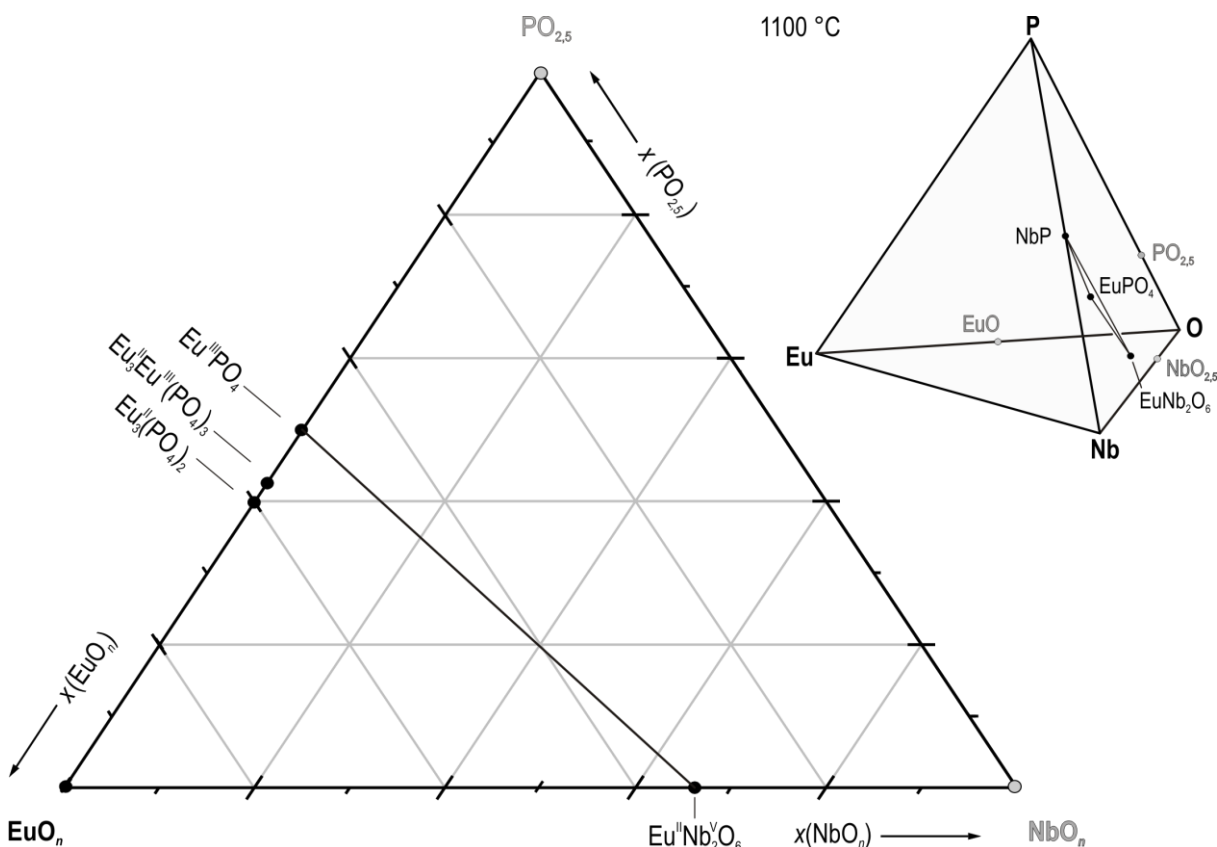
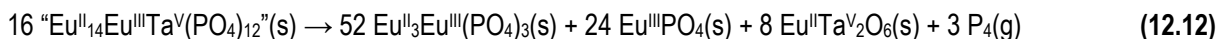
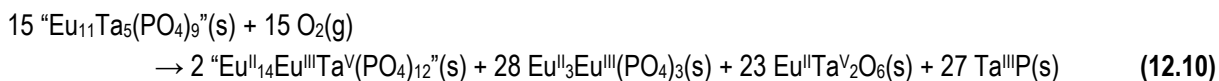
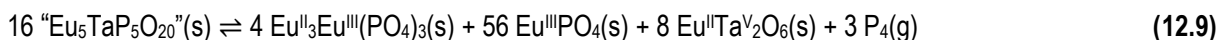


Abbildung 12.8: Gleichgewichtsbeziehungen (—) von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ im Vierstoffsystem $\text{Eu} / \text{Nb} / \text{P} / \text{O}$ bei $\vartheta \approx 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ (s. Exp. Nr. 11 bis Nr. 12 in Tab. 12.1). Gleichgewichtsphasen sind als schwarze Punkte (●) dargestellt. Bekannte Verbindungen, die bei den Bedingungen der Experimente nicht auftraten, sind als graue Punkte (◐) dargestellt.

Existenz eines quaternären Phosphats mit *Eulytin*-Struktur {vermutlich " $\text{Eu}^{\text{II}}_{14}\text{Eu}^{\text{III}}\text{Ta}^{\text{V}}(\text{PO}_4)_{12}$ "} bestätigte sich bei Exp. Nr. 15 (s. Tab. 12.1). Anstatt auf " $\text{Eu}^{\text{II}}_{11}\text{Ta}^{\text{V}}(\text{PO}_4)_9$ " wurde hierbei versehentlich auf " $\text{Eu}_{11}\text{Ta}_5(\text{PO}_4)_9$ " eingewogen. Als Nebenprodukte wurden $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, β -" $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ta}^{\text{V}}_2\text{O}_6$ " und $\text{Ta}^{\text{III}}\text{P}$ nachgewiesen. Die Reaktionsprodukte ließen die Vermutung zu, dass das verwendete Tantalpulver während der Einwaage passiviert wurde oder Restsauerstoff in der Ampulle enthalten war (s. Gl. 12.10). Die Resultate aus den diskutierten Experimenten ließen zudem die Frage offen, warum in Exp. Nr. 14 das ternäre Phosphat $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ als Produkt auftrat (nach Gl. 12.9), obwohl " $\text{Eu}^{\text{II}}_{14}\text{Eu}^{\text{III}}\text{Ta}^{\text{V}}(\text{PO}_4)_{12}$ " existiert. In diesem Fall wäre ein Reaktion nach Gl. 12.11 zu erwarten gewesen. Möglicherweise ist " $\text{Eu}^{\text{II}}_{14}\text{Eu}^{\text{III}}\text{Ta}^{\text{V}}(\text{PO}_4)_{12}$ " metastabil. Dies könnte eine Zersetzung nach Gl. 12.12 erklären. Aufgrund der geringen Anzahl an Experimenten mit Tantal konnte keine eindeutige Antwort auf die Frage gefunden werden. Das beobachtete



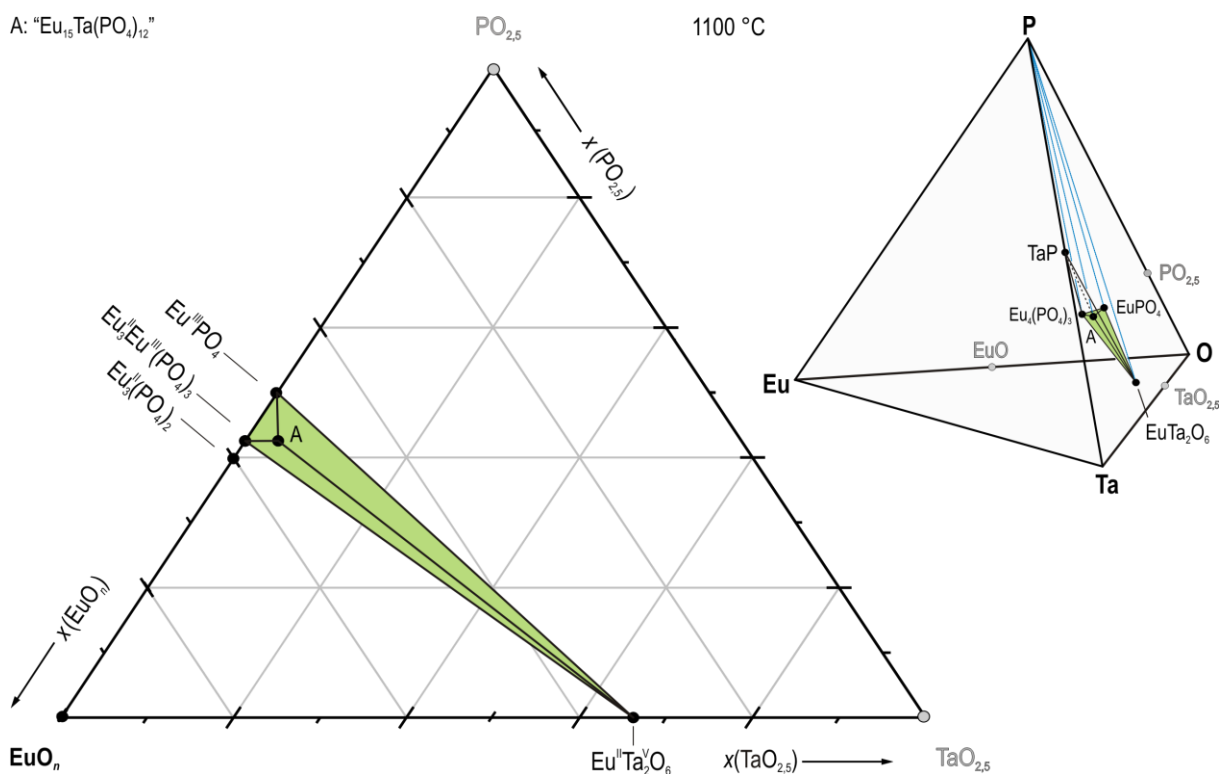


Abbildung 12.9: Gleichgewichtsbeziehungen von " $\text{Eu}_{14}\text{Eu}^{\text{III}}\text{Ta}^{\text{V}}(\text{PO}_4)_{12}$ " im quaternären System Eu / Ta / P / O bei $\vartheta \approx 1100$ °C (s. Exp. Nr. 14 bis Nr. 15 in Tab. 12.1). Gleichgewichtsphasen sind als schwarze Punkte (●) dargestellt. Bekannte Verbindungen, die bei den Bedingungen der Experimente nicht auftraten, sind als graue Punkte (◐) dargestellt. Die blauen Linien (—) symbolisieren die Koexistenz zwischen einer festen Phase und $\text{P}_4(\text{g})$.

Tabelle 12.3: Vergleich der Standardelektrodenpotentiale E^0 von Eu, P, V, Nb und Ta in wässriger Lösung.

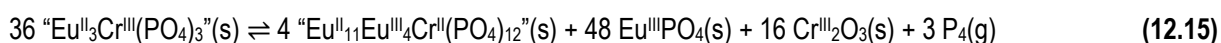
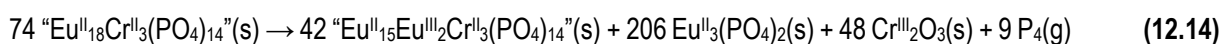
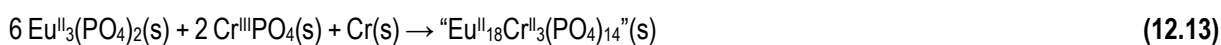
Metall	Gruppe	Ox. + x e ⁻ ⇌ Red.	$E^0 / \text{V}^{\text{a}}$	Ref.
Eu	Lanthanoide	$\text{Eu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Eu}$	-2,81	[573]
		$\text{Eu}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Eu}$	-1,99	[574]
		$\text{Eu}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+}$	-0,35	[575]
P	Pnictide	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{P} + 3 \text{H}_2\text{O}$	-0,50	[576]
		$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,28	[576]
		$\text{P}_{\text{rot}} + 3 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{PH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	-0,11	[573]
V	Vb (3d)	$\text{V}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}$	-1,13	[578]
		$\text{V}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}$	-0,88	[579]
		$\text{V}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	-0,26	[573]
		$[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+} + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,34	[580]
		$[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2]^+ + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{V}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	1,00	[581]
Nb	Vb (4d)	$\text{Nb}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Nb}$	-1,10	[573]
		$\text{Nb}^{\text{V}}_2\text{O}_5 + 10 \text{e}^- + 10 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Nb} + 5 \text{H}_2\text{O}$	-0,65	[573]
		$\text{Nb}^{5+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Nb}^{3+}$	-0,39	[578]
Ta	Vb (5d)	$\text{Ta}^{\text{V}}_2\text{O}_5 + 10 \text{e}^- + 10 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Ta} + 5 \text{H}_2\text{O}$	-0,75	[573]
		$\text{Ta}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ta}$	-0,6	[573]

^{a)} Die Werte beziehen sich auf die bei $\vartheta = 25$ °C und $p = 1,01325$ bar an einer Wasserstoffelektrode ablaufende Redoxreaktion $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$ mit $\alpha(\text{H}^+) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($E^0 = 0,00 \text{ V}$).

Reaktionsverhalten zwischen $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und Tantal stand jedoch im Einklang mit dem zu erwartenden Verhalten der Redoxpaare $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ und Ta/Ta^{5+} in wässriger Lösung (s. Tab. 12.3). Das ternäre Oxid " β - $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ta}^{\text{V}}_2\text{O}_6$ " war zuvor unbekannt und konnte anhand des berechneten Strichdiagramms von β - $\text{Sr}^{\text{II}}\text{Ta}^{\text{V}}_2\text{O}_6$ [589] identifiziert werden. Die verfeinerten Gitterparameter von " β - $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ta}^{\text{V}}_2\text{O}_6$ " sind in Tab. B34 (Anh. B) angegeben. Das Polymorph α - $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ta}^{\text{V}}_2\text{O}_6$ (JACOBSEN *et al.* [590]) ist bereits seit längerer Zeit bekannt.

12.3.3 Nebengruppe VIb: Chrom, Molybdän, Wolfram

Molybdän und Wolfram reagieren nicht mit $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$. Dieses Verhalten steht im Einklang mit den Beobachtungen von P. SCHMIDT für diese Metalle in oxidischen Systemen (s. Abb. 12.1). Auch in wässriger Lösung ist keine Redoxreaktion zwischen Eu^{3+} und Molybdän bzw. Wolfram zu erwarten (s. Tab. 12.4). Unter den Metallen der sechsten Nebengruppe reagierte lediglich Chrom mit $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$. Die Experimente resultierten dabei im Erhalt zweier zuvor unbekannter, quarternärer Verbindungen. Es handelte sich dabei zum einen um " $\text{Eu}^{\text{II}}_{18}\text{Cr}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_{14}$ " (*Whitlockit*-Strukturfamilie). Dieses Phosphat wurde bei Einwaagen entsprechend " $\text{Eu}_{18}\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_{14}$ " phasenrein erhalten (s. Exp. Nr. 18 in Tab. 12.1 und Gl. 12.13). Beim Abschrecken an Luft bildete sich jedoch immer ein roter Beschlag (wenig) in den Ampullen. Diese Beobachtung deutete auf eine partielle Oxidation von Eu^{2+} durch P^{5+} hin. Aus dem Vierstoffsystem Sr / Fe / P / O waren mit $\text{Sr}^{\text{II}}_{18}\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_{14}$ [583] ($M/P = 21/14$) und $\text{Sr}^{\text{II}}_{18}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_{14}$ ($M/P = 20/14$) [582] zwei Phosphate bekannt, die ähnliche Strukturen und Gitterparameter aufweisen. Dementsprechend schien für " $\text{Eu}^{\text{II}}_{18}\text{Cr}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_{14}$ " ein Zerfall nach Gl. 12.14 (hypothetisch) denkbar. Die Guinieraufnahme zeigte jedoch keine Reflexe anderer Festkörper als dem quarternären Phosphat. Des Weiteren konnte das Auftreten eines quarternären Phosphats mit *Eulytin*-Struktur beobachtet werden {vermutlich " $\text{Eu}^{\text{II}}_{11}\text{Eu}^{\text{III}}_4\text{Cr}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_{12}$ "}, wenn $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und Cr miteinander zur Reaktion gebracht wurden (s. Exp. Nr. 16 in Tab. 12.1). Die festgestellte Koexistenz zwischen $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und $\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (s. Exp. Nr. 17 in Tab. 12.1) steht dabei im Einklang mit der vermuteten Summenformel für das Phosphat. Als Nebenprodukte wurden $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$, $\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ und $\text{P}_4(\text{g})$ erhalten (s. Gl. 12.15). Das Nebenprodukt $\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ steht im Widerspruch zu den von R. GLAUM [473] beschriebenen Gleichgewichtsverhältnissen im ternären System Cr / P / O. Danach koexistieren $\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ und $\text{P}_4(\text{g})$ bei 1000 °C nicht miteinander und würden gemäß Gl. 12.16 (exemplarisch) abreagieren. Tatsächlich konnten bei Betrachtung unter dem Lichtmikroskop auf der Oberfläche des Produkts (Pressling) vereinzelt kleine türkisfarbene (transparent) sowie metallisch glänzende Kristallite erkannt werden. Die türkisfarbenen Kris-



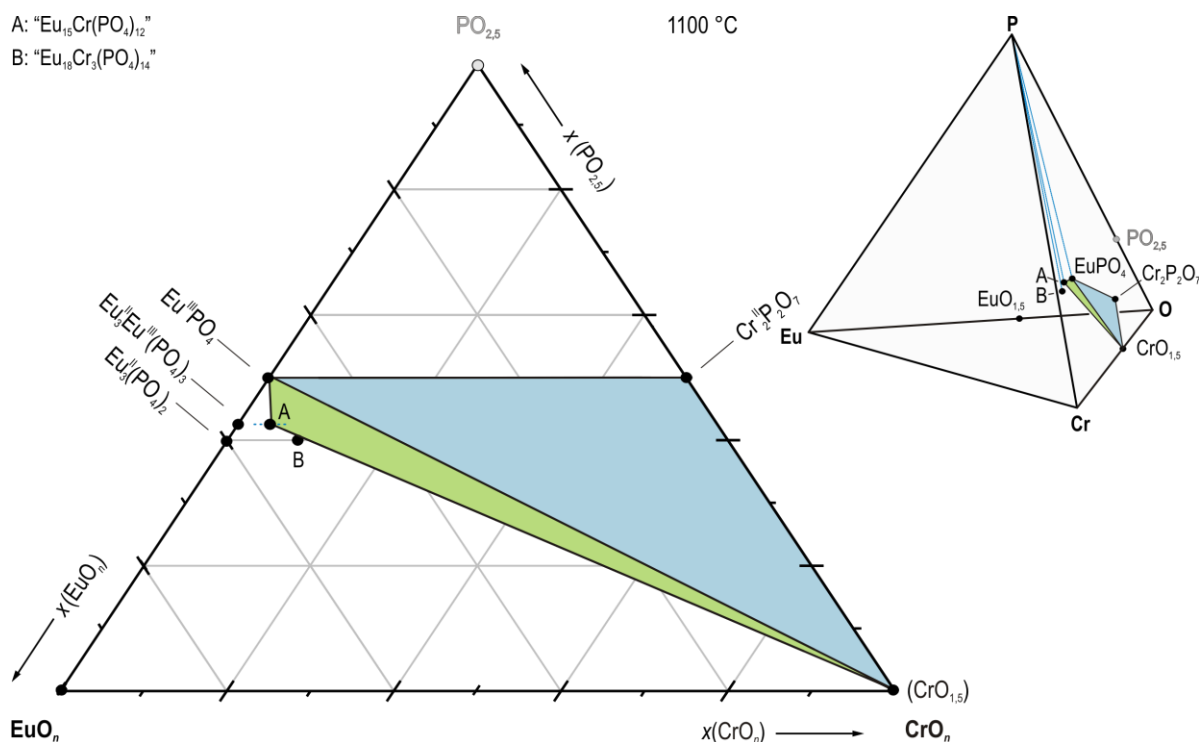


Abbildung 12.10: Gleichgewichtsbeziehungen (—) von " $\text{Eu}_{11}\text{Eu}_4\text{Cr}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_{12}$ " („A“: *Eulytin*-Strukturfamilie) und " $\text{Eu}_{18}\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_{14}$ " („B“: *Whitlockit*-Strukturfamilie) im Vierstoffsystem Eu / Cr / P / O bei $\vartheta \approx 1100$ °C (s. Exp. Nr. 16 bis Nr. 18 in Tab. 12.1). Gleichgewichtsphasen sind als schwarze Punkte (●) dargestellt. Bekannte Verbindungen, die bei den Bedingungen der Experimente nicht auftraten, sind als graue Punkte (◐) dargestellt. Die blauen Linien (—) symbolisieren die Koexistenz zwischen einer festen Phase und $\text{P}_4(\text{g})$.

tallite wurden röntgenographisch untersucht. Es handelte sich um $\text{Cr}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$. Bei den metallisch glänzenden Kristalliten könnte es sich folglich um $\text{Cr}^{\text{II}}\text{P}$ gehandelt haben. In diesem Falle bliebe die Frage offen, warum die Reaktion zwischen $\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_3$ und $\text{P}_4(\text{g})$ nach elf Tagen bei $\vartheta \approx 1100$ °C nicht vollständig abgeschlossen war. Die Gleichgewichtsbeziehungen von " $\text{Eu}_{11}\text{Eu}_4\text{Cr}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_{12}$ " und " $\text{Eu}_{18}\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_{14}$ " im Vierstoffsystem Eu / Cr / P / O (bei $\vartheta \approx 1100$ °C) sind in Abb. 12.10 zusammengefasst. Wie bereits einleitend erwähnt wurde, reagierten Molybdän und Wolfram nicht mit $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ {s. Exp. Nr. 19 (*M*: Mo) und Nr. 21 (*M*: W) in Tab. 12.1}. Molybdän und Wolfram zeigten jedoch ein voneinander abweichendes Reaktionsverhalten, wenn eines der Metalle zusammen mit $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und $\text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2$ geglüht wurde {s. Exp. Nr. 20 (*M*: Mo) und Nr. 22 (*M*: W) in Tab. 12.1, Einwaage: " $\text{Eu}_{15}\text{M}_6(\text{PO}_4)_{12}$ "}. So bestand das Produktgemenge beim Experiment mit Wolfram aus $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$, W und $\text{W}^{\text{III}}\text{P}$. Das Auftreten von $\text{W}^{\text{III}}\text{P}$ könnte dabei die Folge einer Verunreinigung der eingesetzten Edukte durch Phosphor gewesen sein (s. Gl. 12.17). Phosphor wurde sehr häufig eingesetzt und haftete möglicherweise an einem der verwendeten Laborutensilien (z. B. am Mörser). Beim Experiment mit Molybdän konnten lediglich $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und $\text{Mo}^{\text{III}}\text{P}$ als Produkte identifiziert werden. Eine Erklärung für das unterschiedliche Reaktionsverhalten der beiden Metalle bei identischen Bedingungen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden. Die Resultate aus den Experimenten mit Molybdän und Wolfram sind in Abb. 12.11 zusammengefasst.

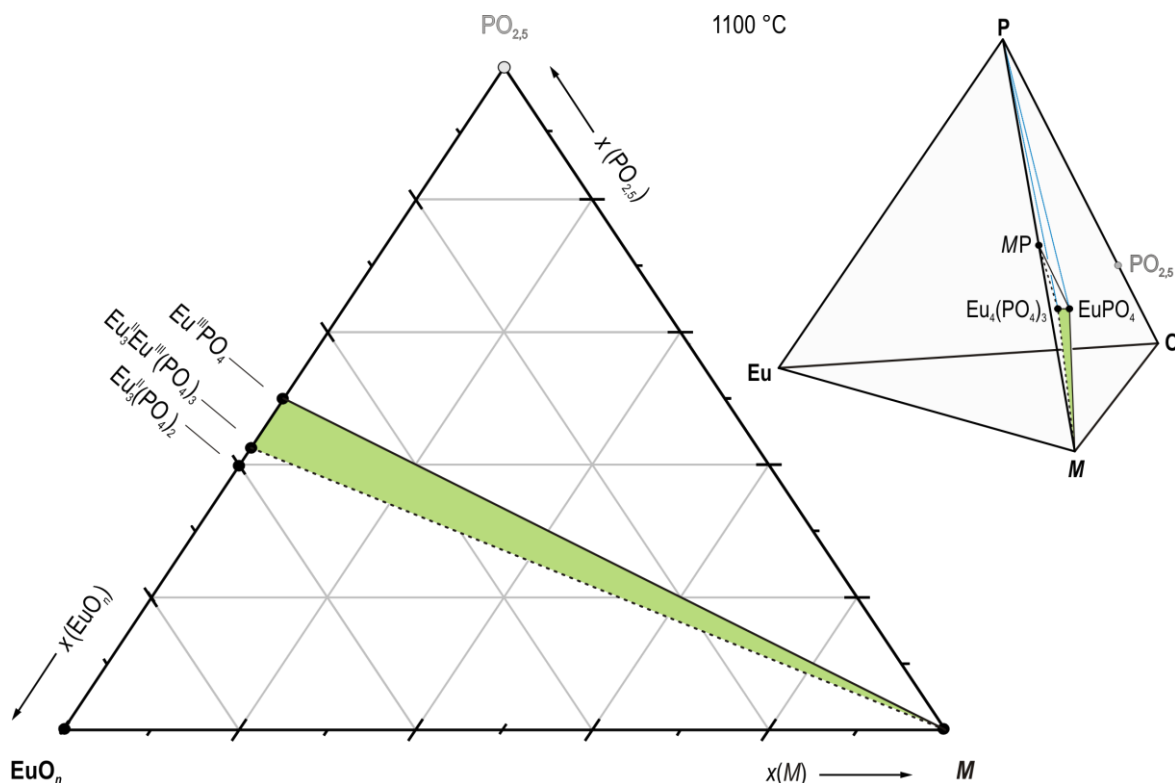
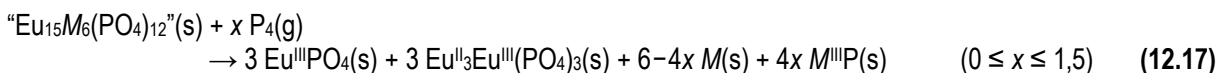


Abbildung 12.11: Gleichgewichtsbeziehungen von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ in Vierstoffsystemen $\text{Eu} / \text{M} / \text{P} / \text{O}$ (mit M : W, Mo) bei $\vartheta \approx 1100 \text{ °C}$ (s. Exp. Nr. 19 bis Nr. 22 in Tab. 12.1). Gleichgewichtsphasen sind als schwarze Punkte (●) dargestellt. Bekannte Verbindungen, die bei den Bedingungen der Experimente nicht auftraten, sind als graue Punkte (◐) dargestellt. Die gestrichelten Gleichgewichtslinien bestätigten sich lediglich bei den Experimenten mit Wolfram. Es wird jedoch vermutet, dass $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ und Molybdän ebenfalls koexistieren. Die blauen Linien (—) symbolisieren die Koexistenz zwischen einer festen Phase und $\text{P}_4(g)$.

Tabelle 12.4: Vergleich der Standardelektrodenpotentiale E^0 von Eu, P, Cr, Mo und W in wässriger Lösung.

Metall	Gruppe	Ox. + $x e^- \rightleftharpoons$ Red.	$E^0 / \text{V}^{\text{a)}$	Ref.
Eu	Lanthanoide	$\text{Eu}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Eu}$	-2,81	[573]
		$\text{Eu}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Eu}$	-1,99	[574]
		$\text{Eu}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+}$	-0,35	[575]
P	Pnictide	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3 \text{H}^+ + 3 e^- \rightleftharpoons \text{P} + 3 \text{H}_2\text{O}$	-0,50	[576]
		$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,28	[576]
		$\text{P}_{\text{rot}} + 3 \text{H}^+ + 3 e^- \rightleftharpoons \text{PH}_3(g) + \text{H}_2\text{O}$	-0,11	[573]
Cr	Vlb (3d)	$\text{Cr}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,91	[573]
		$\text{Cr}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74	[573]
		$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41	[573]
Mo	Vlb (4d)	$\text{MoO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e^- \rightleftharpoons \text{Mo} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-0,15	[573]
		$\text{Mo}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Mo}$	-0,2	[573]
		$\text{MoO}_3 + 6 \text{H}^+ + 6 e^- \rightleftharpoons \text{Mo} + 3 \text{H}_2\text{O}$	0,08	[573]
W	Vlb (5d)	$\text{WO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e^- \rightleftharpoons \text{W} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-0,12	[573]
		$\text{WO}_3 + 6 \text{H}^+ + 6 e^- \rightleftharpoons \text{W} + 3 \text{H}_2\text{O}$	-0,09	[578]
		$\text{W}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{W}$	0,1	[573]

^{a)} Die Werte beziehen sich auf die bei $\vartheta = 25 \text{ °C}$ und $p = 1,01325 \text{ bar}$ an einer Wasserstoffelektrode ablaufende Redoxreaktion $2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(g)$ mit $c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($E^0 = 0,00 \text{ V}$).

12.3.4 Nebengruppe VIIb: Mangan, Rhenium

Beim Glühen von Gemengen aus $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und Mangan (s. Gl. 12.18 und Gl. 12.19) trat ein Phosphat mit *Whitlockit*-artiger Struktur auf. Dabei handelt es sich vermutlich um " $\text{Eu}^{\text{II}}_{18}\text{Mn}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_{14}$ ". Aufgrund der Farbe (blassorange / beige) wird ein gewisser Anteil an Eu^{3+} in diesem Phosphat nicht ausgeschlossen. Vorstellbar ist eine „anoxidierte“ Variante wie " $\text{Eu}^{\text{II}}_{15}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_{14}$ " (vgl. Abschn. 12.3.3). Als Nebenprodukte entstanden $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und eine unbekannte Verbindung, die vermutlich eine Zusammensetzung entsprechend " $\text{Mn}^{\text{III}}_{3-x}\text{Eu}^{\text{II}}_x(\text{PO}_4)_2$ " aufweist. In Gl. 12.18 und Gl. 12.19 wird die Summenformel " $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{PO}_4)_2$ " zur Demonstration der Reaktion verwendet. Bemerkenswerterweise ergaben sich aus den Untersuchungen zum System $\text{Eu} / \text{Mn} / \text{P} / \text{O}$ keinerlei Hinweise auf ein quaternäres Phosphat mit *Eulytin*-Struktur. Nach P. SCHMIDT [466] weisen Mn und Eu^{3+} in oxidischen Systemen einen gemeinsamen Koexistenzbereich auf {vgl. Abb. 12.1, $E(\text{Mn}/\text{Mn}^{2+}) > E(\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+})$ }. In phosphatischer Matrix liegt das Potential $E(\text{Mn}/\text{Mn}^{2+})$ im Gegensatz dazu unterhalb von $E(\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+})$. In wässriger Lösung (s. Tab. 12.5) würde man ebenfalls eine Reduktion von Eu^{3+} durch Mangan erwarten (s. Gl. 12.20). Elementares Rhenium koexistiert mit $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (s. Exp. Nr. 26 in Tab. 12.1). Die Bildung von Re_6P_{13} beim Experiment mit diesem Metall wurde auf den Einsatz eines Mineralisators (P_{rot} und I) zurückgeführt.



Tabelle 12.5: Vergleich der Standardelektrodenpotentiale E^0 von Eu, P, Mn und Re in wässriger Lösung.

Metall	Gruppe	Ox. + $x \text{ e}^- \rightleftharpoons$ Red.	E^0/V^{a}	Ref.
Eu	Lanthanoide	$\text{Eu}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Eu}$	-2,81	[573]
		$\text{Eu}^{3+} + 3 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Eu}$	-1,99	[574]
		$\text{Eu}^{3+} + \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+}$	-0,35	[575]
P	Pnictide	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3 \text{ H}^+ + 3 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{P} + 3 \text{ H}_2\text{O}$	-0,50	[576]
		$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,28	[576]
		$\text{P}_{\text{rot}} + 3 \text{ H}^+ + 3 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{PH}_3\text{(g)} + \text{H}_2\text{O}$	-0,11	[573]
Mn	VIIb (3d)	$\text{Mn}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,18	[573]
		$\text{MnO}_2 + 4 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2 \text{ H}_2\text{O}$	1,22	[573]
		$\text{Mn}^{3+} + \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2 \text{ H}_2\text{O}$	1,54	[573]
Re	VIIb (5d)	$\text{ReO}_2 + 4 \text{ H}^+ + 4 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Re} + 2 \text{ H}_2\text{O}$	0,25	[573]
		$\text{Re}^{3+} + 3 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Re}$	0,30	[573]
		$[\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4]^- + 8 \text{ H}^+ + 7 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Re} + 4 \text{ H}_2\text{O}$	0,37	[573]

^{a)} Die Werte beziehen sich auf die bei $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p = 1,01325 \text{ bar}$ an einer Wasserstoffelektrode ablaufende Redoxreaktion $2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{(g)}$ mit $c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($E^0 = 0,00 \text{ V}$).

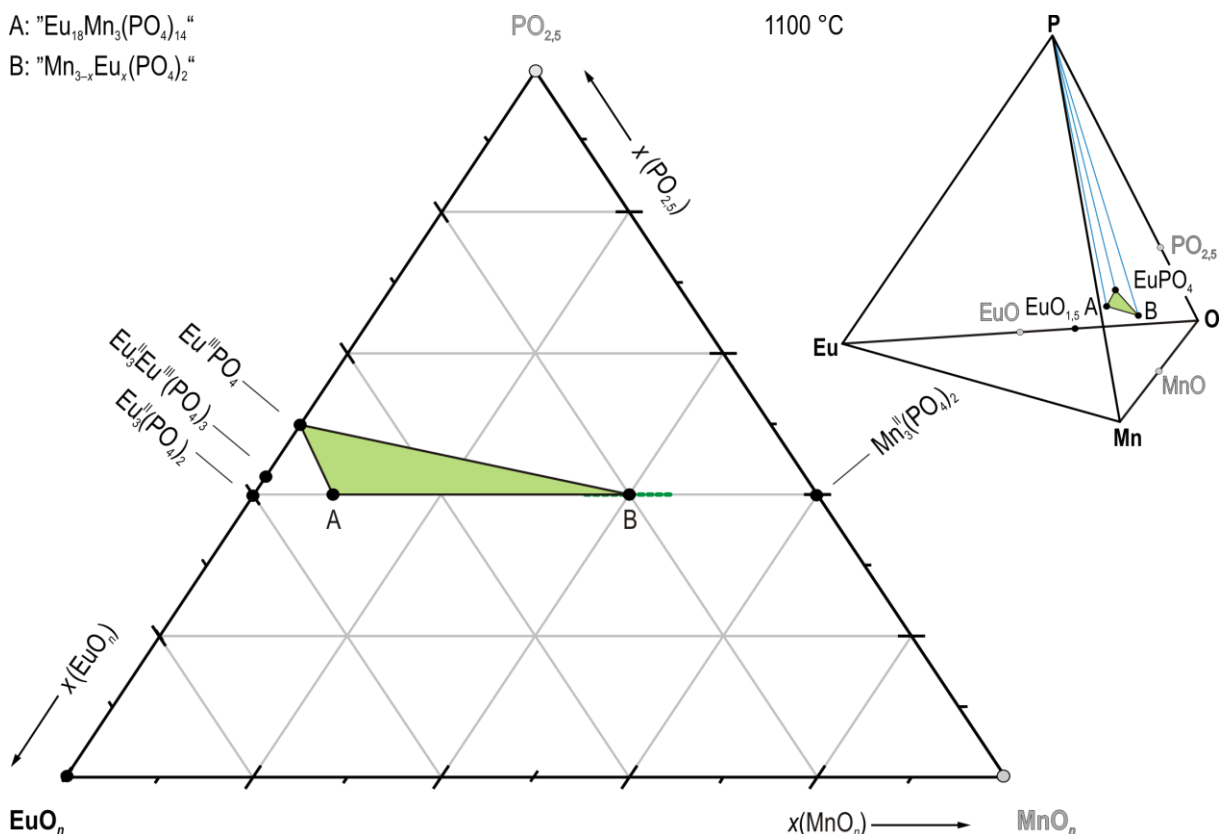


Abbildung 12.12: Gleichgewichtsbeziehungen (—) von " $\text{Eu}_{18}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_{14}$ " (*Whitlockit*-Strukturfamilie) und der unbekanntem Verbindung B {vermutlich " $\text{Mn}_{3-x}\text{Eu}^{\text{II}}_x(\text{PO}_4)_2$ "} im Vierstoffsystem Eu / Mn / P / O bei $\vartheta \approx 1100$ °C (s. Exp. Nr. 23 bis Nr. 25 in Tab. 12.1). Gleichgewichtsphasen sind als schwarze Punkte (●) dargestellt. Bekannte Verbindungen, die bei den Bedingungen der Experimente nicht auftraten, sind als graue Punkte (◐) dargestellt. Die blauen Linien (—) symbolisieren die Koexistenz zwischen einer festen Phase und $\text{P}_4(\text{g})$.

12.3.5 Nebengruppe VIIIb: Eisen, Cobalt, Rhodium, Nickel, Platin

Elementares Eisen koexistiert mit $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (s. Exp. Nr. 27 in Tab. 12.1 und Abb. 12.13). Beim Glühen eines äquimolaren Gemenges aus $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und $\text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2$ wurden $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und Eisen als Produkte erhalten (s. Exp. Nr. 28 in Tab. 12.1 und Gl. 12.21). Das beobachtete Verhalten zwischen den Redoxpaaren $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ und Fe/Fe^{3+} steht damit im Einklang mit den Redoxverhalten dieser Paare in oxidischen Systemen (s. Abb. 12.1). In wässriger Lösung wäre ein Verhalten entsprechend Gl. 12.22 und Gl. 12.23 zu erwarten (s. Tab. 12.6). Bei einem Experiment mit der Einwaage " $\text{Eu}_{18}\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_{14}$ " (s. Exp. Nr. 29 in Tab. 12.1) wurde ein quaternäres Phosphat mit *Eulytin*-Struktur {vermutlich " $\text{Eu}_{11}\text{Eu}^{\text{III}}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_{12}$ "} erhalten. Als Nebenprodukte traten $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{Eu}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und $\alpha\text{-Fe}$ auf (s. Gl. 12.24). Bei allen Experimenten, in denen Eisen eingesetzt wurde oder entstand, zeigte sich ein außergewöhnlich starker Ampullenangriff



an der Kontaktstelle „Pressling / Quarzglas“. Es wurde daher angenommen, dass der eisenhaltige Bodenkörper während der Reaktion in diesem Bereich an Eisen verarmte, was eine Änderung der Zusammensetzung von $\text{Eu}_{18}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_{14}$ nach $\text{Eu}_{18}\text{Fe}_{1/2}(\text{PO}_4)_{14}$ zur Folge hatte. Dies ermöglichte eine Reaktion gemäß Gl. 12.25 (Erklärung für das Auftreten von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$).

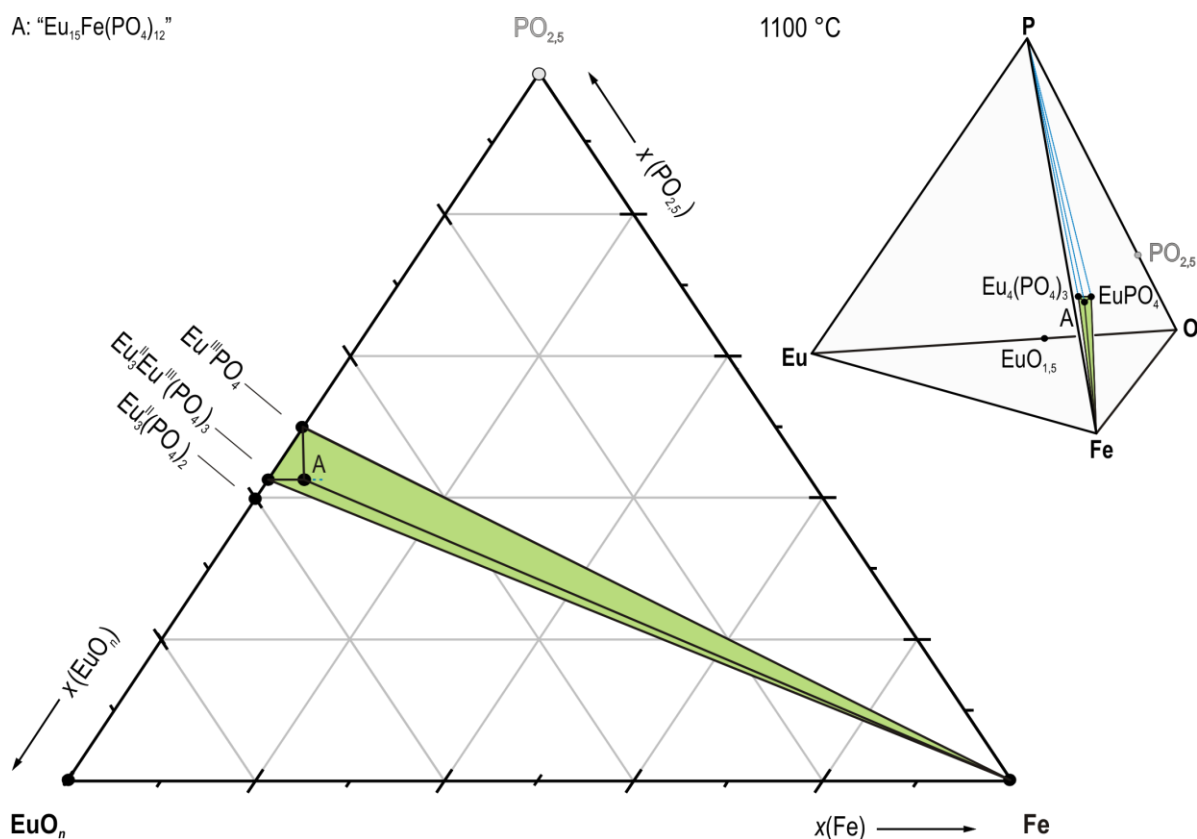
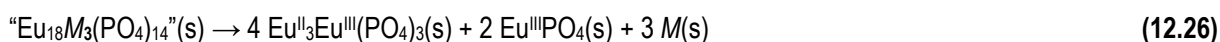


Abbildung 12.13: Gleichgewichtsbeziehungen von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$, $\text{Eu}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Eu}_{11}\text{Eu}_{11}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_{12}$ im Vierstoffsystem $\text{Eu} / \text{Fe} / \text{P} / \text{O}$ bei $\vartheta \approx 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ (s. Exp. Nr. 27 bis Nr. 29 in Tab. 12.1). Gleichgewichtsphasen sind als schwarze Punkte (●) dargestellt. Bekannte Verbindungen, die bei den Bedingungen der Experimente nicht auftraten, sind als graue Punkte (●) dargestellt. Die blauen Linien (—) symbolisieren die Koexistenz zwischen einer festen Phase und $\text{P}_4(\text{g})$.

Das Glühen eines Gemenges aus $\text{Co}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2$ (s. Exp. Nr. 30 in Tab. 12.1, Einwaage: $\text{Eu}_{18}\text{Co}_3(\text{PO}_4)_{14}$) führte zur Bildung von Cobalt (nach Gl. 12.26). Ein analoges Reaktionsverhalten zeigte sich, wenn entsprechend zusammengesetzte Gemenge aus $\text{Ni}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2$ geglüht wurden (s. Exp. Nr. 32 in Tab. 12.1). Das Verhalten der Redoxpaare $\text{Eu}^{2+} / \text{Eu}^{3+}$ und M / M^{2+} (M : Co, Ni) in Phosphaten steht demzufolge im Einklang mit dem Verhalten dieser Redoxpaare in oxidischen Systemen (vgl. Abb. 12.1) und in wässriger Lösung (vgl. Tab. 12.6). In allen Fällen wird M^{2+} durch Eu^{2+} zu M^0 redu-



ziert. Platin erwies sich gegenüber $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ als inert (bei zahlreichen Synthesen des Phosphats in Pt-Tiegel). Bei Synthesen von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$ im Platintiegel {ausgehend von Eu_2O_3 und H_3PO_4 (85 %)} wurde in einigen Fällen $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ [603] als Nebenprodukt erhalten, was jedoch auf die Reaktion zwischen Platin und der chemisch aggressiven Phosphatschmelze an Luft zurückgeführt wurde. Rhodium reagiert ebenfalls nicht mit $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$. Die Bildung einer unbekannt Phase beim durchgeführten Experiment (s. Exp. Nr. 31 in Tab. 12.1) wurde auf den Einsatz eines Mineralisators (P_{rot} und I) zurückgeführt. Möglicherweise handelt es sich um ein bislang unbekanntes Rhodiumphosphid. Mit Rhenium wurde bei einem vergleichbaren Experiment das Phosphid Re_6P_{13} als Produkt erhalten (s. Exp. Nr. 26 in Tab. 12.1).

Tabelle 12.6: Vergleich der Standardelektrodenpotentiale E^0 von Eu, P, Fe, Co, Rh, Ni und Pt in wässriger Lösung.

Metall	Gruppe	Ox. + x e ⁻ ⇌ Red.	E^0/V^{a}	Ref.
Eu	Lanthanoide	$\text{Eu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Eu}$	-2,81	[573]
		$\text{Eu}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Eu}$	-1,99	[574]
		$\text{Eu}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+}$	-0,35	[575]
P	Pnictide	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{P} + 3 \text{H}_2\text{O}$	-0,50	[576]
		$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,28	[576]
		$\text{P}_{\text{rot}} + 3 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{PH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	-0,11	[573]
Fe	VIIIb' (3d)	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,45	[573]
		$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,04	[573]
		$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,77	[573]
Co	VIIIb'' (3d)	$\text{Co}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,28	[573]
		$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	1,92	[573]
Rh	VIIIb''' (4d)	$\text{Rh}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Rh}$	0,60	[573]
		$\text{Rh}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Rh}$	0,76	[573]
Ni	VIIIb'''' (3d)	$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,26	[573]
Pt	VIIIb'''' (5d)	$\text{Pt}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	1,19	[575]
		$\text{PtO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt} + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,00	[573]

^{a)} Die Werte beziehen sich auf die bei $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p = 1,01325 \text{ bar}$ an einer Wasserstoffelektrode ablaufende Redoxreaktion $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$ mit $c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($E^0 = 0,00 \text{ V}$).

12.3.6 Nebengruppe Ib: Kupfer, Silber, Gold

Kupfer reagiert nicht mit $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (s. Exp. Nr. 33 in Tab. 12.1 und Abb. 12.14). Experimente mit der Einwaage " $\text{Eu}_{18}\text{Cu}^{\text{I}}_3(\text{PO}_4)_{14}$ " (s. Exp. Nr. 34 in Tab. 12.1) führten zur Bildung von elementarem Kupfer (s. Gl. 12.26). Ein entsprechendes Verhalten der Redoxpaare $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ und Cu/Cu^{2+} ist ebenfalls in oxidischen Systemen (s. Abb. 12.1 und Gl. 12.27) und in wässriger Lösung (s. Tab. 12.7 und Gl. 12.28) zu erwarten. Aufgrund der hohen Potentiale der Redoxpaare Ag/Ag^+ und Au/Au^{3+} wurden keine Experimente mit Silber und Gold durchgeführt. Diese Metalle reagieren ebenfalls nicht mit $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$. Es wird angenommen, dass $\text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2$ sowohl Au^{3+} in $\text{Au}^{\text{III}}\text{PO}_4$ [604] als auch Ag^+ in Ag_3PO_4 [605] zum jeweiligen Metall reduzieren würde (s. Gl. 12.29 und 12.30).

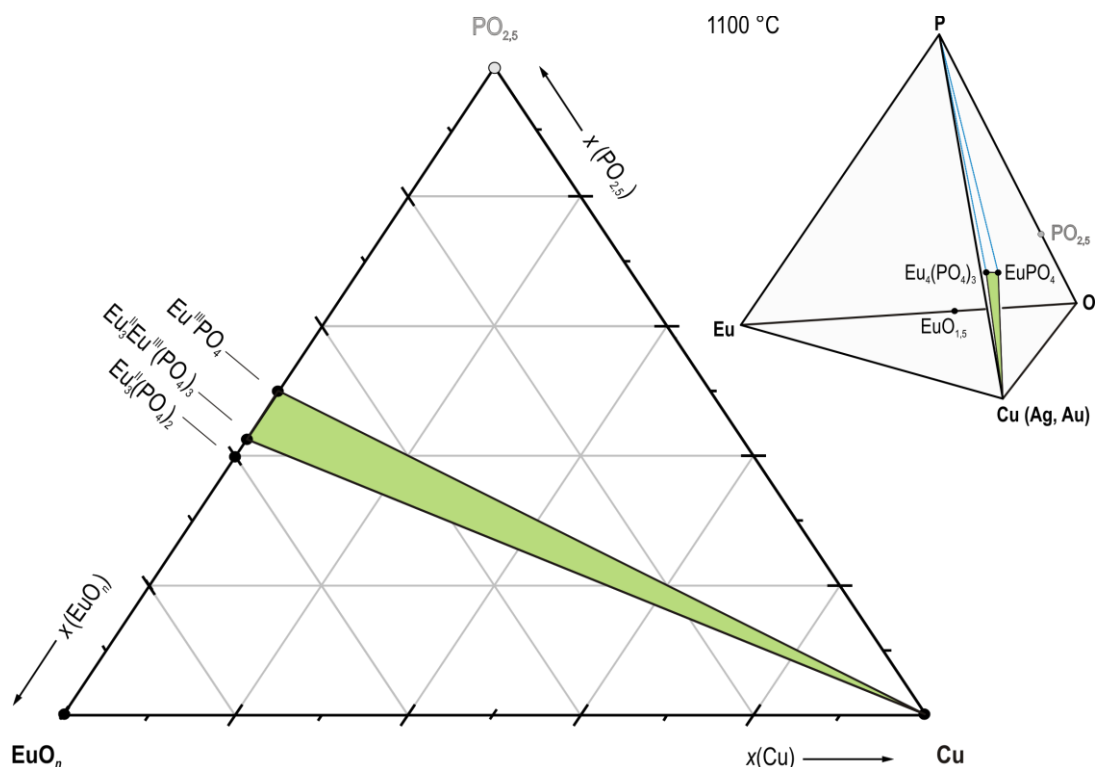


Abbildung 12.14: Gleichgewichtsbeziehungen von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ im Vierstoffsystem $\text{Eu} / \text{Cu} / \text{P} / \text{O}$ bei $\vartheta \approx 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ (s. Exp. Nr. 33 bis Nr. 34 in Tab. 12.1). Gleichgewichtsphasen sind als schwarze Punkte (●) dargestellt. Bekannte Verbindungen, die bei den Bedingungen der Experimente nicht auftraten, sind als graue Punkte (◐) dargestellt. In den Systemen $\text{Eu} / \text{Ag} / \text{P} / \text{O}$ und $\text{Eu} / \text{Au} / \text{P} / \text{O}$ werden identische Gleichgewichtsbeziehungen vermutet. Die blauen Linien (—) symbolisieren die Koexistenz zwischen einer festen Phase und $\text{P}_4(\text{g})$.

Tabelle 12.7: Vergleich der Standardelektrodenpotentiale E^0 von Eu , P , Cu , Ag und Au in wässriger Lösung.

Metall	Gruppe	Ox. + $x \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red.}$	$E^0 / \text{V}^{\text{a)}$	Ref.
Eu	Lanthanoide	$\text{Eu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Eu}$	-2,81	[573]
		$\text{Eu}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Eu}$	-1,99	[574]
		$\text{Eu}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+}$	-0,35	[575]
P	Pnictide	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{P} + 3 \text{H}_2\text{O}$	-0,50	[576]
		$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,28	[576]
		$\text{P}_{\text{rot}} + 3 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{PH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	-0,11	[573]
Cu	Ib (3d)	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,52	[573]
		$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,34	[573]
Ag	Ib (4d)	$\text{Ag}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+$	1,98	[37]
		$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,80	[37]
Au	Ib (5d)	$\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1,50	[573]
		$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1,69	[573]

^{a)} Die Werte beziehen sich auf die bei $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p = 1,01325 \text{ bar}$ an einer Wasserstoffelektrode ablaufende Redoxreaktion $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$ mit $c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($E^0 = 0,00 \text{ V}$).

12.3.7 Nebengruppe IIb: Zink, Cadmium, Quecksilber

Das Glühen eines Gemenges aus $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Zn}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_2$ {Einwaage: " $\text{Eu}_{18}\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_{14}$ ", s. Exp. Nr. 35 in Tab. 12.1} führte zu einem festen Produkt, dessen Guinieraufnahme Reflexe von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und einer Verbindung mit *Eulytin*-Struktur {vermutlich " $\text{Eu}_{11}\text{Eu}_{4}\text{Zn}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_{12}$ "} zeigte. Ein roter Beschlag in der Ampulle zeigte zudem die Bildung von $\text{P}_4(\text{g})$ an. Es wird angenommen, dass noch eine weitere Phase im Produktgemenge enthalten war (möglicherweise röntgenamorph). Dabei könnte es sich um $\text{Zn}^{\text{II}}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ [640] gehandelt haben (s. Gl. 12.31 und Abb. 12.15). Das im Rahmen der Untersuchungen beobachtete Verhalten zwischen den Redoxpaaren Zn/Zn^{2+} und $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ in phosphatischer Matrix korrespondiert mit dem Verhalten in wässriger Lösung (s. Tab. 12.8 und Gl. 12.32). In oxidischen Systemen weisen Eu^{3+} und Zink im Gegensatz dazu einen gemeinsamen Koexistenzbereich auf (s. Abb. 12.1).

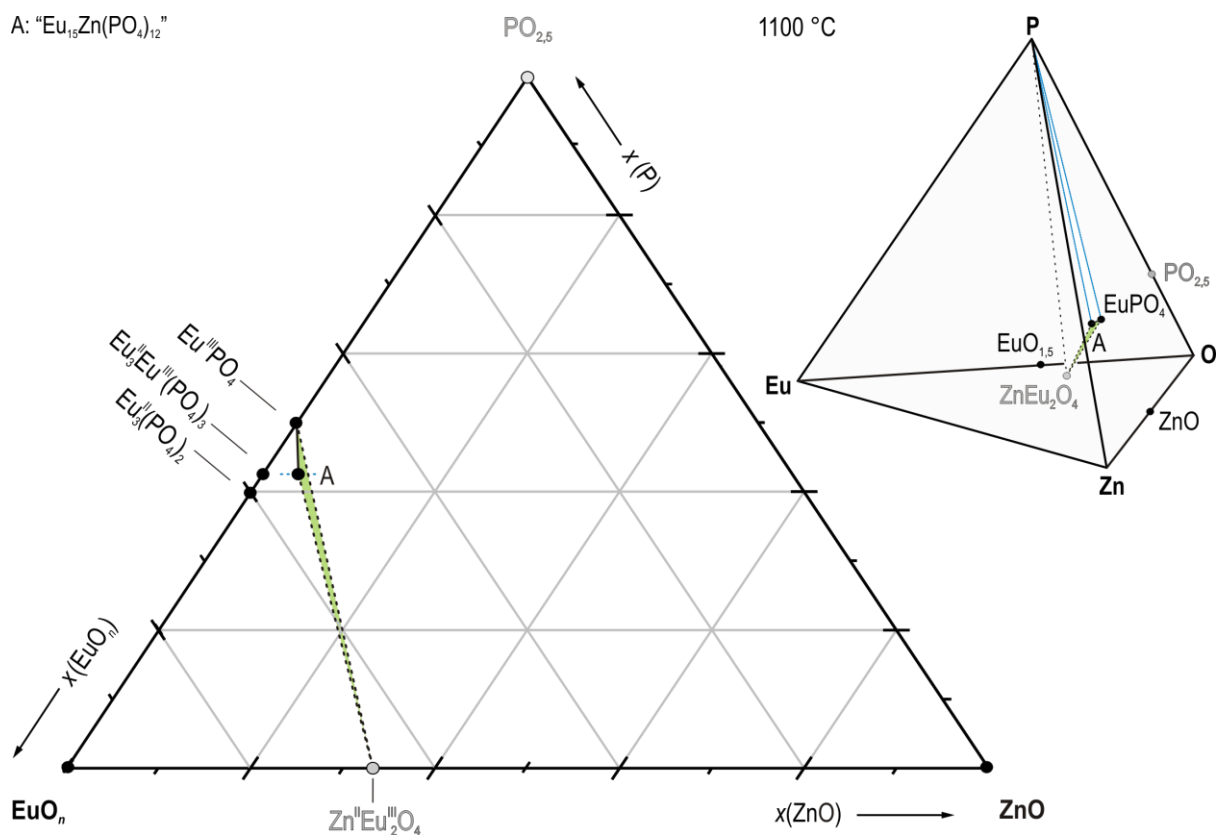
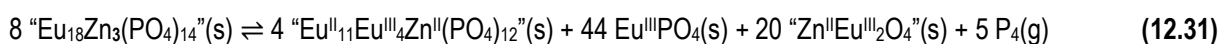


Abbildung 12.15: Gleichgewichtsbeziehungen (—) von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ im Vierstoffsystem $\text{Eu} / \text{Zn} / \text{P} / \text{O}$ bei $T \approx 1100$ °C (s. Exp. Nr. 35 in Tab. 12.1). Gleichgewichtsphasen sind als schwarze Punkte (●) dargestellt. Bekannte Verbindungen, die bei den Bedingungen der Experimente nicht auftraten, sind als graue Punkte (●) dargestellt. Die gestrichelten Linien (---) stellen vermutete Gleichgewichtsbeziehungen dar. Die blauen Linien (—) symbolisieren die Koexistenz zwischen einer festen Phase und $\text{P}_4(\text{g})$.

Bei einem Experiment mit der Einwaage „ $\text{Eu}_{18}\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_{14}$ “ (s. Nr. 36 in Tab. 12.1) wurden $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$, $\text{Eu}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ und „ $\text{Cd}(\text{g})$ “ als Produkte erhalten (s. Abb. 12.16). Diese Produkte sprachen für eine Reaktion nach Gl. 12.26. Demnach liegt das Potential $E(\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+})$ in phosphatischer Matrix unterhalb von $E(\text{Cd}/\text{Cd}^{2+})$. In oxidischen Systemen machte P. SCHMIDT die gleiche Beobachtung (s. Abb. 12.1). In wässriger Lösung ist die Situation umgekehrt (vgl. Tab. 12.8). Angesichts der hohen Potentiale der Redoxpaare $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$ und Hg/Hg^{2+} (s. Tab. 12.8) wurden keine Experimente mit Quecksilber durchgeführt. Es wird angenommen, dass dieses Metall nicht mit $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ reagiert. Vermutlich reduziert $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ sowohl Hg^{2+} in $\text{Hg}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ [606] als auch Hg_2^{2+} in $(\text{Hg}^{\text{I}})_3(\text{PO}_4)_2$ [607] zu Hg^0 (s. Gl. 12.33 und Gl. 12.34).

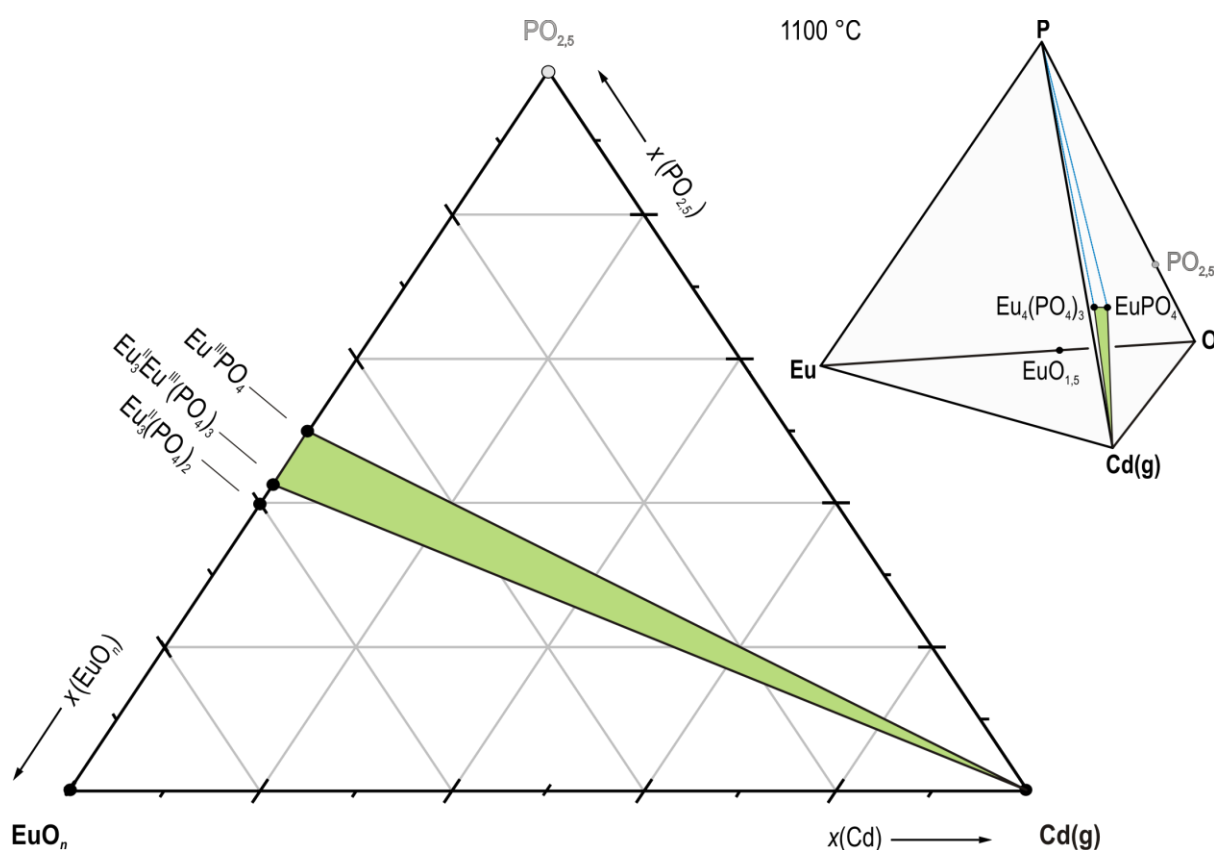
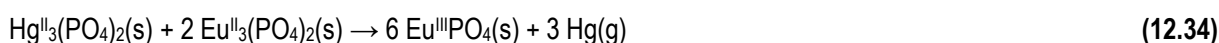
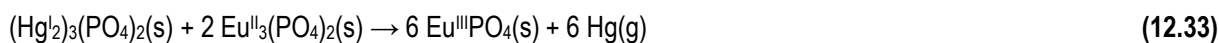


Abbildung 12.16: Gleichgewichtsbeziehungen von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und $\text{Eu}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ im Vierstoffsystem $\text{Eu} / \text{Cd} / \text{P} / \text{O}$ bei $T \approx 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ (s. Exp. Nr. 36 in Tab. 12.1). Gleichgewichtsphasen sind als schwarze Punkte (●) dargestellt. Bekannte Verbindungen, die bei den Bedingungen der Experimente nicht auftraten, sind als graue Punkte (◐) dargestellt. Die blauen Linien (—) symbolisieren die Koexistenz zwischen einer festen Phase und $\text{P}_4(\text{g})$.

Tabelle 12.8: Vergleich der Standardelektrodenpotentiale E^0 von Eu, P, Zn, Cd und Hg in wässriger Lösung.

Metall	Gruppe	Ox. + $x e^- \rightleftharpoons$ Red.	$E^0 / \text{V}^{\text{a)}$	Ref.
Eu	Lanthanoide	$\text{Eu}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Eu}$	-2,81	[573]
		$\text{Eu}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Eu}$	-1,99	[574]
		$\text{Eu}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+}$	-0,35	[575]
P	Pnictide	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3 \text{H}^+ + 3 e^- \rightleftharpoons \text{P} + 3 \text{H}_2\text{O}$	-0,50	[576]
		$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,28	[576]
		$\text{P}_{\text{rot}} + 3 \text{H}^+ + 3 e^- \rightleftharpoons \text{PH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	-0,11	[573]
Zn	IIb (3d)	$\text{Zn}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76	[573]
Cd	IIb (4d)	$\text{Cd}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,40	[573]
Hg	IIb (5d)	$[\text{Hg}_2]^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg}$	0,80	[573]
		$\text{Hg}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	0,85	[573]

^{a)} Die Werte beziehen sich auf die bei $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p = 1,01325 \text{ bar}$ an einer Wasserstoffelektrode ablaufende Redoxreaktion $2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$ mit $c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($E^0 = 0,00 \text{ V}$).

13 Synthese und Gitterparameter der quarternären Phosphate aus den Systemen

Eu / M / P / O (M: Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mn, Fe, Zn)

13.1 Synthese von "Eu₁₅M(PO₄)₁₂" (M: Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Fe, Zn) (Eulytin-Strukturfamilie)

Quarternäre Phosphate mit *Eulytin*-Struktur (Eu / M / P / O) konnten mit Titan und sieben weiteren Übergangsmetallen erhalten werden (s. Tab. 12.1). Da die Untersuchung des Redoxverhaltens der Metalle gegenüber $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ im Vordergrund stand, wurden keine gezielten Synthesen durchgeführt. Das Phosphat "Eu₁₃Eu^{III}₂Ti^{IV}(PO₄)₁₂" stellte eine Ausnahme dar, da das Vierstoffsystem Eu / Ti / P / O ausgiebig untersucht wurde (s. Abb. 9.3, Abschn. 9.2). Für das Phosphat mit Titan zeigte sich bei der EDX-Analyse an Einkristallen ein Verhältnis $n(\text{Eu})/n(\text{Ti})$ von etwa 15. Ähnliche Verhältnisse $n(\text{Eu})/n(\text{M})$ werden auch in den quarternären Phosphaten mit Zr, Hf, V, Ta, Cr, Fe und Zn vermutet. Bei allen Experimenten mit $n(\text{Eu})/n(\text{M}) \leq 7$ in der Einwaage entstanden erheblichen Mengen der Nebenprodukte $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und $\text{P}_4(\text{g})$. Phasenreine Phosphate lassen sich vermutlich nach Gl. 13.1 bis 13.4 synthetisieren (in Abhängigkeit von M^{n+} im Produkt). Die Koeffizienten m in den Gleichungen wurden nicht bestimmt. Bei den angegebenen Werten handelt es sich um Schätzungen (*) auf Grundlage der Beobachtungen in dieser Arbeit.



13.2 Synthese von “ $\text{Eu}^{\text{II}}_{18}\text{M}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_{14}$ ” (M : Cr, Mn) (Whitlockit-Strukturfamilie)

Für Phosphate der Zusammensetzung $\text{Eu}^{\text{II}}_{18}\text{M}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_{14}$ existieren zahlreiche Synthesewege {s. Gl. 13.5 bis Gl. 13.7 (Beispiele)}. Das quarternäre Phosphat mit Chrom wurde nach Gl. 13.5 phasenrein synthetisiert (s. Exp. Nr. 18 in Tab. 12.1), das mit Mangan nach Gl. 13.7 (s. Exp. Nr. 25 in Tab. 12.1). Die Guinieraufnahmen der isotypen Verbindungen sind in Abb. 13.1 zu sehen. Die Pulver weisen einen beigen bzw. blassorangenen Farbton auf.

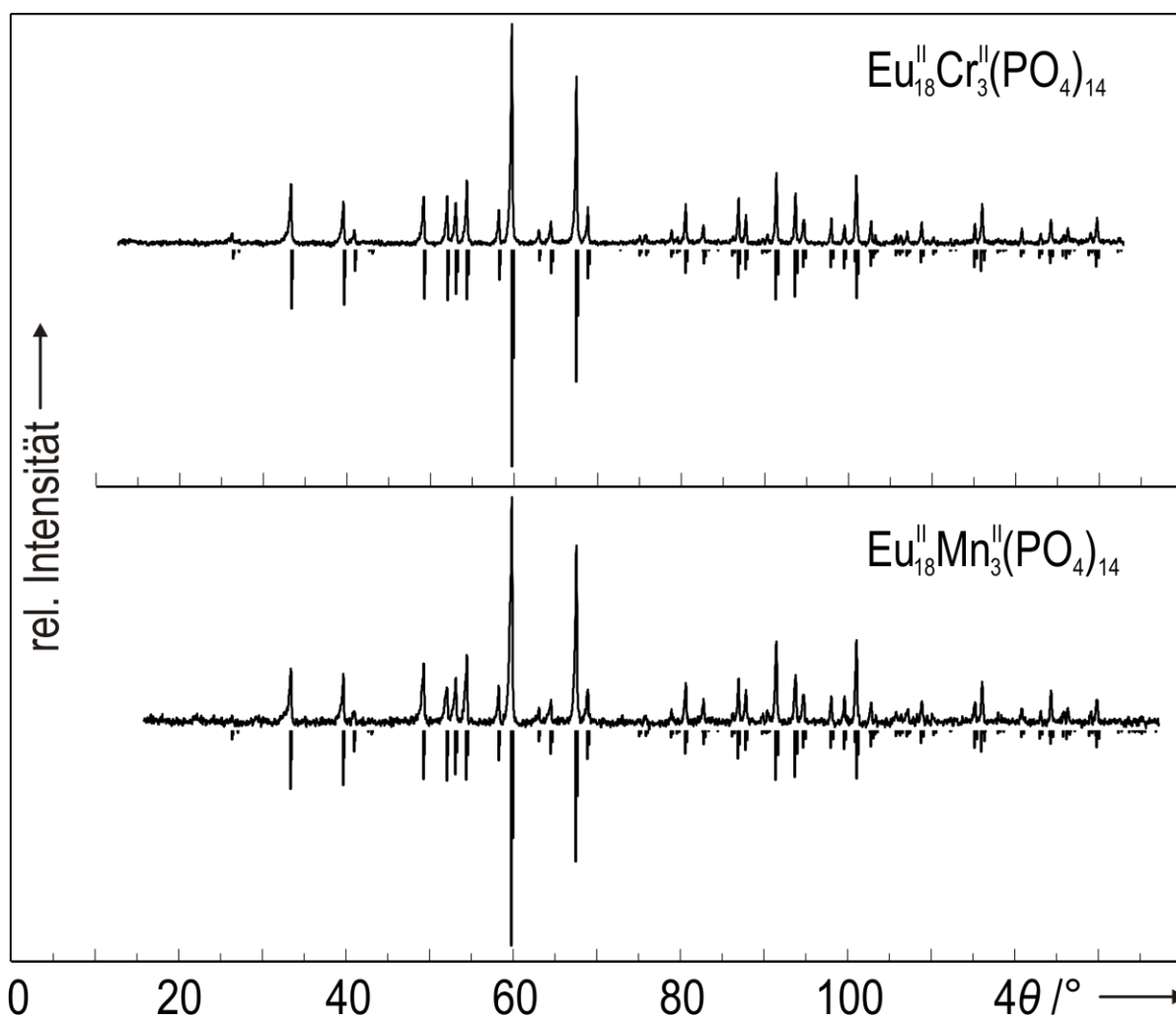
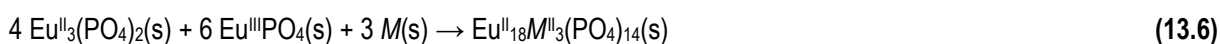
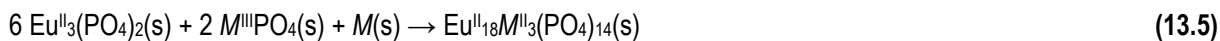


Abbildung 13.1: *IP*-Guinieraufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha_1$) der Phosphate $\text{Eu}^{\text{II}}_{18}\text{Cr}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_{14}$ und $\text{Eu}^{\text{II}}_{18}\text{Mn}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_{14}$. Zur Berechnung der Strichdiagramme diente das Strukturmodell von $\text{Sr}^{\text{II}}_{18}\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_{14}$ ^[583] {RG: $R\bar{3}m$ (Nr. 166), $Z = 3$, $a = 10,6102(1)$ Å, $c = 19,7135(1)$ Å (s. Abb. 12.3)} mit angepassten Gitterparametern (s. Tab. 13.1).

13.3 Gitterparameter der quarternären Phosphate aus den Systemen Eu / M / P / O

(M: Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mn, Fe, Zn)

Bei den Untersuchungen zum Redoxverhalten von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ gegenüber Übergangsmetallen sind insgesamt zehn zuvor unbekannte, quarternäre Phosphate aufgetreten. In allen Fällen konnten die Gitterparameter durch Indizierung der Guinieraufnahme verfeinert werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 13.3 zusammengefasst. Bei der Untersuchung des Vierstoffsystems Eu / Ta / P / O trat zudem das zuvor unbekannte Oxid " $\beta\text{-Eu}^{\text{II}}\text{Ta}^{\text{V}}_2\text{O}_6$ " auf. Die Gitterparameter des isotyp zu $\beta\text{-Sr}^{\text{II}}\text{Ta}^{\text{V}}_2\text{O}_6$ [589] {RG: *Pnam* (Nr. 62), $Z = 10$, $a = 12,36603(2)$ Å, $b = 12,43467(2)$ Å, $c = 7,72403(1)$ Å} kristallisierenden Oxids wurden ebenfalls aus Pulverdaten verfeinert { $a = 12,371(2)$ Å, $b = 12,405(2)$ Å, $c = 7,712(1)$ Å (s. Tab. B34 in Anh. B)}. Bei den Verfeinerungen wurde α -Quarz [618] als interner Standard eingesetzt. Die Berechnungen erfolgten mit dem Programm SOS.[619]

Tabelle 13.1: Gitterparameter der quarternären Phosphate aus den untersuchten Vierstoffsystemen Eu / M / P / O (M: Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mn, Fe, Zn). Die Phosphate " $\text{Eu}_{15}\text{M}(\text{PO}_4)_{12}$ " kristallisieren im *Eulytin*-Strukturtyp {RG: *I43d* (Nr. 220)}. [88,89] Die Phosphate " $\text{Eu}_{18}\text{M}_3(\text{PO}_4)_{14}$ " sind isotyp zu $\text{Sr}^{\text{II}}_{18}\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_{14}$ {RG: *R3m* (Nr. 166)} [583] und gehören zur *Whitlockit*-Strukturfamilie. [128,601]

Phosphat ^{a)}	Gitterparameter ^{b)}	Indizierte Reflexe
" $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ "	$a = 10,1127(3)$ Å	13 (s. Tab. B20 in Anh. B)
" $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Zr}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ "	$a = 10,1297(3)$ Å	13 (s. Tab. B25 in Anh. B)
" $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Hf}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ "	$a = 10,1289(3)$ Å	13 (s. Tab. B26 in Anh. B)
" $\text{Eu}^{\text{II}}_{12}\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{V}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_{12}$ "	$a = 10,1128(2)$ Å	12 (s. Tab. B27 in Anh. B)
" $\text{Eu}^{\text{II}}_{14}\text{Eu}^{\text{III}}\text{Ta}^{\text{V}}(\text{PO}_4)_{12}$ "	$a = 10,1237(3)$ Å	11 (s. Tab. B31 in Anh. B)
" $\text{Eu}^{\text{II}}_{11}\text{Eu}^{\text{III}}_4\text{Cr}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_{12}$ "	$a = 10,1074(2)$ Å	12 (s. Tab. B28 in Anh. B)
" $\text{Eu}^{\text{II}}_{11}\text{Eu}^{\text{III}}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_{12}$ "	$a = 10,1144(2)$ Å	13 (s. Tab. B29 in Anh. B)
" $\text{Eu}^{\text{II}}_{11}\text{Eu}^{\text{III}}_4\text{Zn}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_{12}$ "	$a = 10,1100(2)$ Å	14 (s. Tab. B30 in Anh. B)
" $\text{Eu}^{\text{II}}_{18}\text{Cr}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_{14}$ "	$a = 10,6242(4)$ Å, $c = 19,657(1)$ Å	24 (s. Tab. B32 in Anh. B)
" $\text{Eu}^{\text{II}}_{18}\text{Mn}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_{14}$ "	$a = 10,6247(5)$ Å, $c = 19,647(2)$ Å	20 (s. Tab. B33 in Anh. B)

a) $r(\text{Eu}^{2+}) = 1,17$ Å; $r(\text{Eu}^{3+}) = 0,947$ Å; $r(\text{Ti}^{4+}) = 0,605$ Å; $r(\text{Zr}^{4+}) = 0,72$ Å; $r(\text{Hf}^{4+}) = 0,71$ Å; $r(\text{V}^{3+}) = 0,64$ Å; $r(\text{Ta}^{5+}) = 0,64$ Å; $r(\text{Cr}^{2+}_{\text{low-spin}}) = 0,73$ Å; $r(\text{Mn}^{2+}_{\text{low-spin}}) = 0,67$ Å; $r(\text{Fe}^{2+}_{\text{low-spin}}) = 0,61$ Å; $r(\text{Zn}^{2+}) = 0,74$ Å. (Radien für KZ = 6) [36] b) Gitterparameter aus Indizierung der Guinieraufnahme (XRPD).

14 Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit

14.1 Das ternäre System Eu / P / O

Europium(III)-phosphate. Die Reihe der thermodynamisch stabilen, wasserfreien Europium(III)-phosphate erstreckt sich vom „basischen“ Oxidphosphat $\text{Eu}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$ über $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$, $\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$, $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und *ht*- $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ bis zum „sauen“ Ultraphosphat $\text{Eu}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$. Sowohl beim Tetraphosphat $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ als auch beim *catena*-Metaphosphat *tt*- $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ handelt es sich vermutlich um thermodynamisch metastabile Verbindungen. Die Europium(III)-phosphate ließen sich größtenteils bei Temperaturen um 1000 °C synthetisieren. Das Tetraphosphat konnte lediglich durch thermische Zersetzung von *ht*- $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ bei $\vartheta \approx 1020$ °C erhalten werden. Für die Oxidphosphate $\text{Eu}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ waren deutlich höhere Synthesetemperaturen notwendig ($\vartheta \approx 1350$ °C). Der kristallographische Kenntnisstand über die Europium(III)-phosphate konnte im Rahmen dieser Arbeit deutlich erhöht werden. Zu Beginn dieser Arbeit lagen Einkristalldaten lediglich für $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ [19,20] und $\text{Eu}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$ [21,22] vor, nun ebenfalls für $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ und *ht*- $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$. Die kristallographische Charakterisierung von $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ und *tt*- $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ erfolgte mit der RIETVELD-Methode, da Einkristalle dieser Phosphate nicht erhalten werden konnten. Für die Oxidphosphate $\text{Eu}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ existieren keine Strukturmodelle. Zur Identifizierung dieser Verbindungen wurden experimentelle Strichdiagramme angefertigt. Die magnetischen Messungen an einem Großteil der genannten Europium(III)-phosphate belegten für $\mu(\text{Eu}^{3+}) / \mu_B$ einen leichten Gang in Abhängigkeit vom P_4O_{10} -Gehalt. Mit Hilfe von hochaufgelösten Pulveremissionsspektren konnte der Einfluss des Ligandenfelds auf die elektronische Struktur von Eu^{3+} erfasst werden.

Europium(II)-phosphate. Im quasi-binären System $\text{EuO} / \text{PO}_{2,5}$ existiert bei Temperaturen um 1000 °C lediglich $\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ unter Gleichgewichtsbedingungen. Dieses Phosphat konnte ausgehend von $\text{Eu}^{\text{II}}_2\text{O}_3$ und $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ bei 950 °C im feuchten Wasserstoffstrom synthetisiert werden. Hinweise auf die Existenz weiterer Europium(II)-phosphate, wie etwa „ $\text{Eu}^{\text{II}}_2\text{P}_2\text{O}_7$ “ [160] oder „ $\text{Eu}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_2$ “ [154], wurden nicht gefunden. Die magnetische Messung an $\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ ergab für $\mu_{\text{exp}}(\text{Eu}^{2+}) / \mu_B$ einen Wert von 7,91. Dieser kommt dem theoretischen „*spin-only*“-Wert für Eu^{2+} (7,937 μ_B) sehr nahe. Das Pulveremissionsspektrum gibt keinen Hinweis auf den Ursprung des leicht gräulichen Farbtons von $\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$.

Europium(II,III)-phosphate. Neben dem seit geraumer Zeit bekannten Phosphat $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (*Eulytin*-Strukturfamilie) wurde mit dem Oxidphosphat $\text{Eu}^{\text{II}}_{10-x}\text{Eu}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}$ ($x \approx 1,5$) ein weiterer gemischtvalenter Vertreter im ternären System $\text{Eu} / \text{P} / \text{O}$ gefunden. Die Eingrenzung des Werts für x erfolgte anhand der Ergebnisse aus den Gleichgewichtsuntersuchungen. Beide Phosphate wurden mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. Dabei stellte sich für das Oxidphosphat die Zugehörigkeit zur *Apatit*-Strukturfamilie heraus. Das ternäre Phosphat $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ kristallisiert dagegen in einer niedersymmetrischen Verzerrungsvariante des kubischen *Eulytin*-Strukturtyps. Unter Anwendung von Gruppe-Unter-

gruppe-Beziehungen ist die Aufstellung eines Strukturmodells für $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ gelungen. Die Zusammensetzung dieses Phosphats konnte durch eine magnetische Messung an Einkristallen bestätigt werden. Das Pulverremissionsspektrum belegt ebenfalls das parallele Vorliegen von Eu^{2+} und Eu^{3+} .

14.2 Das quarternäre System Eu / Ti / P / O

$\text{Eu}_x\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (NASICON-Strukturfamilie). Im quasi-binären System " $\text{Eu}^{\text{II}}_{3/2}\text{Ti}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ " / " $\text{Eu}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ " stellten sich $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ als thermodynamisch stabile Verbindungen heraus. Der „volloxydierte“ Vertreter " $\text{Eu}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ " ist den Beobachtungen in dieser Arbeit zufolge metastabil. Die „vollreduzierte“ Variante " $\text{Eu}^{\text{II}}_{3/2}\text{Ti}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ " existiert nicht, da der hohe Gehalt an Eu^{2+} und Ti^{3+} zur Reduktion von P^{5+} führt. Im Falle von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ermöglichten Kristalle, die bei einem chemischen Transportexperiment erhalten wurden, eine Einkristallstrukturanalyse. Die Gitterkonstanten von $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ und " $\text{Eu}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ " wurden durch Indizierung der Pulveraufnahmen bestimmt. Die Resultate aus den magnetischen Messungen an $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ deuten darauf hin, dass in beiden Verbindungen ein geringer Anteil der zweiwertigen Europiumionen durch Ti^{4+} zu Eu^{3+} oxidiert wird. Im Falle von $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ zeigt das Pulverremissionsspektrum den intensivsten f - f -Übergang von Eu^{3+} sogar sehr deutlich.

„**Phase X**“. Bei der schwarzen Verbindung handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um ein quarternäres Oxidphosphat. Die Gleichgewichtsuntersuchungen zeigten, dass „Phase X“ mit $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_2$, $\text{Ti}^{\text{III}}\text{PO}_4$, $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ koexistiert. Dadurch ließ sich die Zusammensetzung der schwarzen Verbindung auf einen relativ kleinen Bereich eingrenzen { $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}_3\text{Ti}^{\text{IV}}_4\text{O}_3(\text{PO}_4)_7$ }. Das Pulverdiffraktogramm konnte mit Hilfe eines angepassten Strukturmodells von $\text{Ti}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ (Substitution: „ Si_2O “ \leftrightarrow Eu; verfeinerte Gitterparameter) zufriedenstellend simuliert werden.

$\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ (Eulytin-Strukturfamilie). Im Rahmen der Untersuchungen zum quasi-binären System $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ / " $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{Ti}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ " stellte sich das orangefarbene Phosphat " $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ " als thermodynamisch stabile Phasen heraus. Die angegebene Summenformel resultierte aus der EDX-Analyse an Einkristallen und steht im Einklang mit den Ergebnissen aus der optischen und magnetischen Charakterisierung dieser Verbindung. Die Einkristalle wurden durch isothermes Tempern mit einem Mineralisator erhalten. Die Einkristallstrukturanalyse gab keinen Hinweis auf eine Abweichung von der kubischen Symmetrie (im Sinne einer „Verzerrung“), die aufgrund des großen Unterschieds zwischen $r(\text{Eu}^{2+})$ und $r(\text{Ti}^{4+})$ angenommen wird. Als Konsequenz daraus ließen sich aus dem Einkristalldatensatz keine sinnvollen Titan-Sauerstoff-Abstände bestimmen.

14.3 Das Redoxverhalten von EuPO_4 gegenüber Übergangsmetallen

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen zum Redoxverhalten von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ gegenüber Übergangsmetallen sind in Abb. 14.1 zusammengefasst. Alle Metalle der vierten und fünften Nebengruppe reduzieren Eu^{3+} in $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$. Die Metalle der dritten Nebengruppe samt der Lanthanoide wurden nicht untersucht, da diese in der elektrochemischen Spannungsreihe noch unterhalb von Ti, Zr und Hf stehen. Es wird angenommen, dass Sc, Y und La–Lu ebenfalls zur Reduktion von Eu^{3+} in $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ führen. Von den Metallen der sechsten und siebten Nebengruppe reagieren lediglich Chrom und Mangan mit $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$. Die Metalle der achten Nebengruppe erwiesen sich gegenüber $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ als inert. Die zweiwertigen Ionen dieser Metalle {z. B. in $M^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ } oxidieren Eu^{2+} in $\text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2$. Die einzige Ausnahme stellt zweiwertiges Eisen dar. Fe^{2+} koexistiert in Phosphaten mit Eu^{2+} . Die Vertreter aus der Münzmetallgruppe reagieren nicht mit $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$. Aus der Zinkgruppe führt vermutlich nur das namensgebende Metall zur Reduktion von Eu^{3+} in $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$.

IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb			Ib	IIb
Sc ^E	Ti ^E	V ^E	Cr ^{E,W}	Mn ^W	Fe ^E	Co	Ni	Cu	Zn ^E
Y ^E	Zr ^E	Nb ^O	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Ln ^E	Hf ^E	Ta ^{E,O}	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Ⓜ Metall koexistiert mit Eu^{3+} in $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$.

Ⓜ Metall reduziert Eu^{3+} in $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$. Reaktionsprodukte: Phosphate („E“ oder „W“) mit Eu^{2+} und M^{n+} ($n < \text{höchstmöglich}$).

Ⓜ Metall reduziert Eu^{3+} in $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$. Reaktionsprodukte: Phosphate („E“ oder „W“) oder Oxide („O“) mit Eu^{2+} und M^{n+} ($n \text{ höchstmöglich}$).

Ⓜ Eisen koexistiert mit Eu^{3+} mit $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$. Eu^{2+} und Fe^{2+} koexistieren in „E“.

„E“: Quarternäres Phosphat mit *Eulytin*-Struktur. „W“: Quarternäres Phosphat mit *Whitlockit*-Struktur. „O“: Oxid $\text{Eu}^{\text{II}}M^{\text{V}}_2\text{O}_6$.

„M“ (kursiv): Metall wurde nicht untersucht (Reaktivität geschätzt).

Abbildung 14.1: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Untersuchungen zum Redoxverhalten von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ gegenüber Übergangsmetallen.

15 Präparative Methoden und Apparaturen

15.1 Vorbemerkungen zu Festkörperreaktionen

Sowohl bei den durchgeführten Gleichgewichtsuntersuchungen als auch bei gezielten Synthesen im Rahmen dieser Arbeit handelte es sich zumeist um die Reaktion zweier (oder mehrerer) Feststoffe. Im Gegensatz zu Gasen oder Flüssigkeiten ist die Beweglichkeit von Ionen oder Atomen in Festkörpern stark eingeschränkt, weshalb Festkörperreaktionen vergleichsweise langsam ablaufen. Eine beschleunigende Wirkung haben meist Temperaturerhöhung sowie gründliches Verreiben und Pelletieren der Ausgangsstoffe (Kontaktflächenmaximierung und Diffusionssteckenminimierung). Temperaturerhöhung bewirkt dabei, dass die Ionen schneller durch den Festkörper diffundieren können.^[641,642] Das spielt vor allem dann eine wichtige Rolle, wenn sich bereits ein Teil der Edukte zum Produkt umgesetzt hat. In diesem Fall (s. Abb. 15.1) müssen die Ausgangsstoffe durch die Produktphase hindurchdiffundieren um weiterhin miteinander reagieren zu können.^[608] Für relevante Diffusionsgeschwindigkeiten sind Temperaturen notwendig, die in aller Regel etwa zwei Dritteln der Schmelztemperatur eines Stoffes entsprechen.^[642] Da die Arbeitstemperaturen der Laboröfen nach oben hin begrenzt sind ($\vartheta_{\max} \approx 1200 \text{ °C}$), werden die Schmelzpunkte häufig deutlich unterschritten. In solchen Fällen kann auf Mineralisatoren (z. B. Iod) zurückgegriffen werden. Diese Hilfsstoffe ermöglichen alternative Reaktionswege unter Beteiligung einer gasförmigen Phase.^[509] Bei geeigneten Bedingungen können so gut ausgebildete Kristalle gezüchtet werden (Chemischer Gasphasentransport, s. Abschn. 15.5).

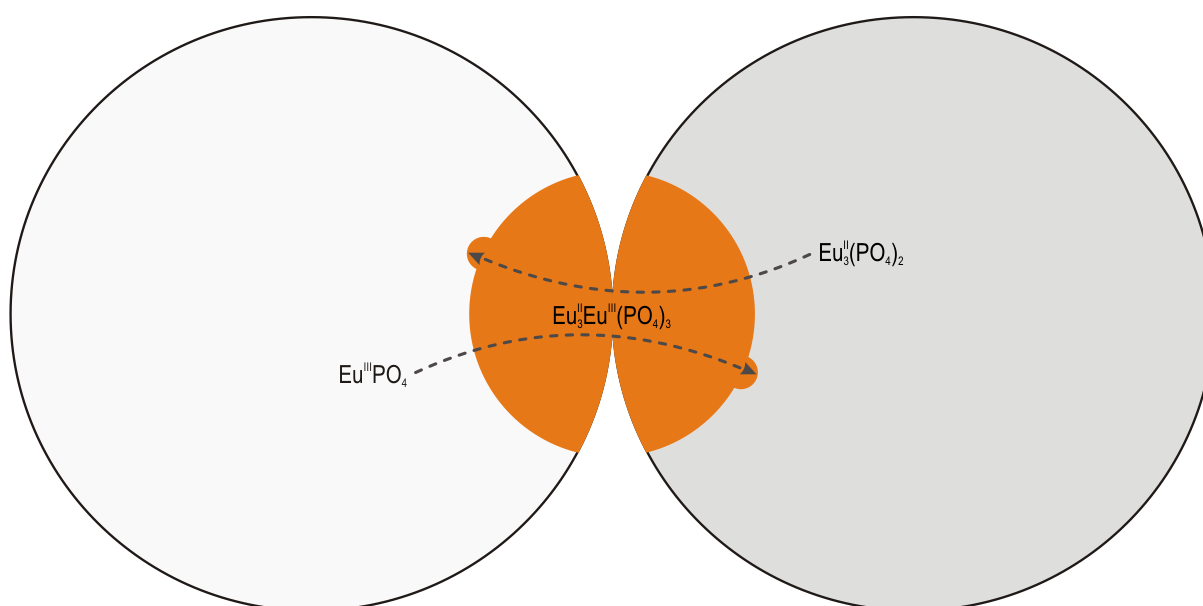


Abbildung 15.1: Schematische Darstellung der Festkörperreaktion zwischen $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und $\text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2$ (in Anlehnung an W. JANDER^[608]). Die gestrichelten Pfeile symbolisieren mögliche Diffusionsstrecken durch das orangefarbene Produkt $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$.

15.2 Anfertigung von Presslingen

Das Pelletieren von pulverförmigen Reaktionsgemengen birgt zweierlei Vorteile. Einerseits werden die Abstände zwischen den reagierenden Feststoffpartikeln minimiert. Dadurch können höhere Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht werden. Andererseits führt die Tablettenform zur deutlichen Verminderung der Kontaktfläche mit der Ampullenwand. Hierdurch können unerwünschte Nebenreaktionen vermieden werden. Bei nahezu allen Experimenten im Rahmen dieser Arbeit (Gleichgewichtsuntersuchungen und Synthesen) wurden die Ausgangsverbindungen in einem *Achat*-Mörser verrieben und anschließend in eine Pressform geschüttet (s. Abb. 15.2). Zum Pressen wurde eine hydraulische Presse verwendet. Bei größeren Pulvermengen ($m > 300$ mg) waren mehrere Durchgänge notwendig.

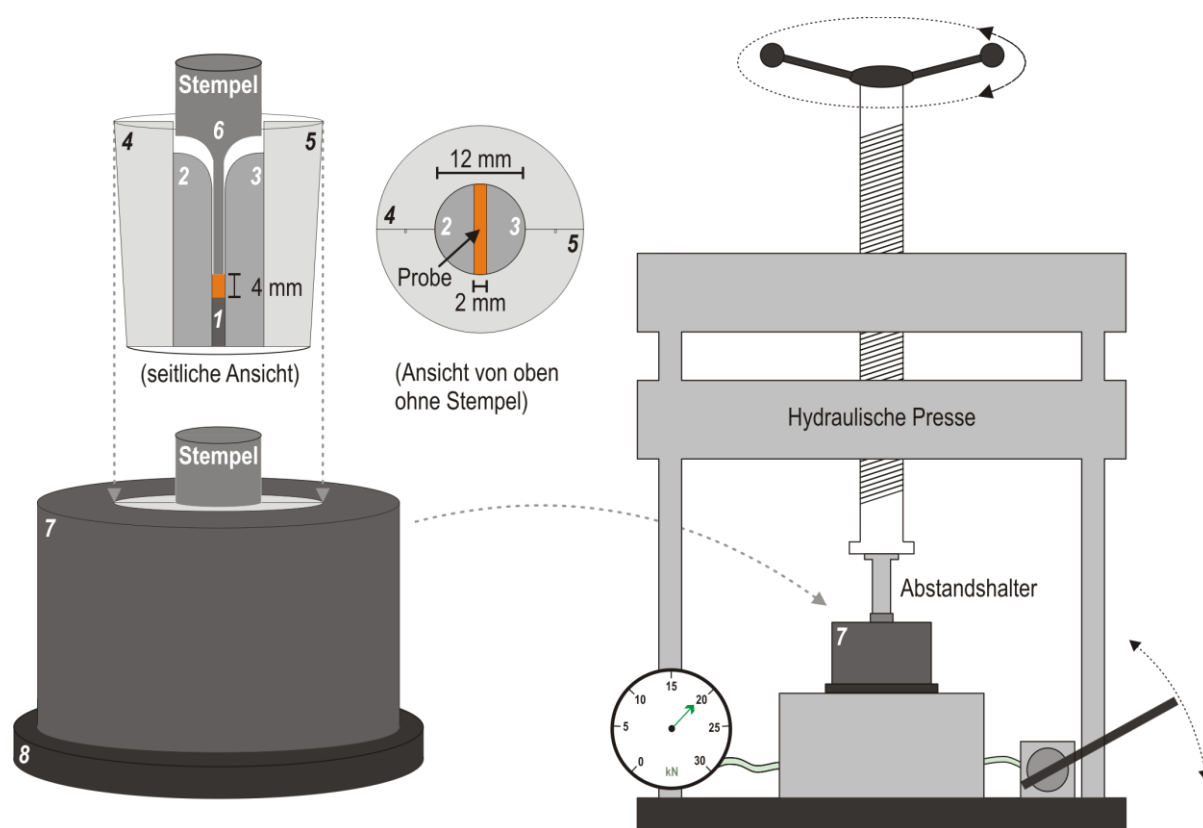


Abbildung 15.2: Schematische Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten hydraulischen Presse. Die Pressform setzt sich aus acht Teilen zusammen (in Anlehnung an T. DROß^[468]). In den meisten Fällen wurden etwa 250 bis 300 mg Pulver für 15 Minuten bei einer Kraffteinwirkung von 20 kN gepresst. Dabei wurden barrenförmige Presslinge (*engl.*: Pellets) mit Abmessungen von etwa $2 \times 4 \times 12 \text{ mm}^3$ erhalten.

15.3 Herstellung von Kieselglasampullen

Zur Durchführung von Experimenten mit luftempfindlichen Stoffen oder Gasen {z. B. $\text{P}_4(\text{g})$ } wurden Ampullen aus Kieselglas eingesetzt. Dieses Material weist viele wünschenswerte Eigenschaften für Hochtemperaturexperimente auf.^[643] Die wichtigsten sind Temperaturwechselbeständigkeit (ermöglicht das Abschrecken), Festigkeit und chemische Resistenz. Der hohe Erweichungspunkt erlaubt dabei den Einsatz bis knapp unterhalb von $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei Temperaturen, die mit einem Knallgasbrenner erreicht werden

können, zeichnet sich das Material wiederum durch eine gute Bearbeitbarkeit aus. Die Ampullenherstellung erfolgte meist ausgehend von einem circa zwei Meter langen Kieselglasrohr mit einem Innendurchmesser von 15 mm und einer Wandstärke von 1,2 mm (Lieferzustand). Mit einem „Diamant-Glasschneider“ wird das Rohr in der Mitte rundum angeritzt (Sollbruchstelle) und vorsichtig zerbrochen. Daraufhin werden die Rohre mit einem Knallgasbrenner in der Mitte abgeschmolzen. Die so hergestellten Halbampullen werden zunächst mit spülmittelhaltigem Wasser gereinigt und anschließend mit demineralisiertem Wasser sowie Aceton gespült. Die Lagerung erfolgt bei 100 °C im Trockenschrank. Da Kieselglas meist geringe Mengen an absorbiertem Wasser enthält,^[644] müssen Halbampullen vor dem Einsatz als Reaktionsbehälter im Vakuum „ausgeheizt“ werden (etwa 4h bei 750 °C). Dies geschah mit Hilfe der in Abschn. 15.4 vorgestellten multifunktionellen Vakuumapparatur. Um Halbampullen an diese Apparatur anschließen zu können, muss ein passender Schliff (NS 19,5) angeschmolzen werden. Das Befüllen der Ampullen erfolgt mit Hilfe eines Ladestabs. Dabei handelt es sich um einen dünnen Glasstab, an dessen Ende ein Wägeröhrchen mit Klebefilm befestigt ist. Dieses Vorgehen soll verhindern, dass sich die Edukte beim Befüllen über die gesamte Ampulleninnenwand verteilen und damit beim Abschmelzen mit der Glaswand reagieren. Mit dem Knallgasbrenner werden die befüllten Halbampullen an gewünschter Stelle zu einer Kapillare verjüngt und erneut an die Vakuumapparatur angeschlossen. Zum Ausschluss von Undichtigkeiten im Bereich des angeschmolzenen Schliffs kam ein Ionisator („Spark-Tester“) des Herstellers EDWARDS zum Einsatz. Nach Überprüfung der Dichtigkeit werden die evakuierten Ampullen im Bereich der Kapillare mit dem Knallgasbrenner abgeschmolzen und die Enden vorsichtig abgerundet. Vor dem Tempern werden die Ampullen mit demineralisiertem Wasser und Aceton abgespült, um Hautfett und anderen Anhaftungen zu entfernen.

15.4 Multifunktionelle Vakuumapparatur

Zur Anfertigung von evakuierten Kieselglasampullen wurde die in Abb. 15.3 dargestellte multifunktionelle Vakuumapparatur verwendet. Mit Hilfe der eingesetzten Drehschieberpumpe (Edwards BS5000) kann in der Apparatur ein Restdruck von $10^{-3} \leq p_{\text{atm}} \leq 10^{-4}$ erreicht werden. Die Pumpe wird durch zwei Kühlfallen vor Wasser und anderen Gasen (z. B. chemisch aggressive Zersetzungsprodukte) geschützt. Neben dem Evakuieren ist in Kombination mit mehreren Einzonenröhrenöfen ebenfalls das Ausheizen von Ampullen sowie das Trocknen von Edukten im Temperaturbereich $50 \leq \vartheta_{\text{C}} \leq 900$ möglich. Zum Spülen der Apparatur wird Argon verwendet.

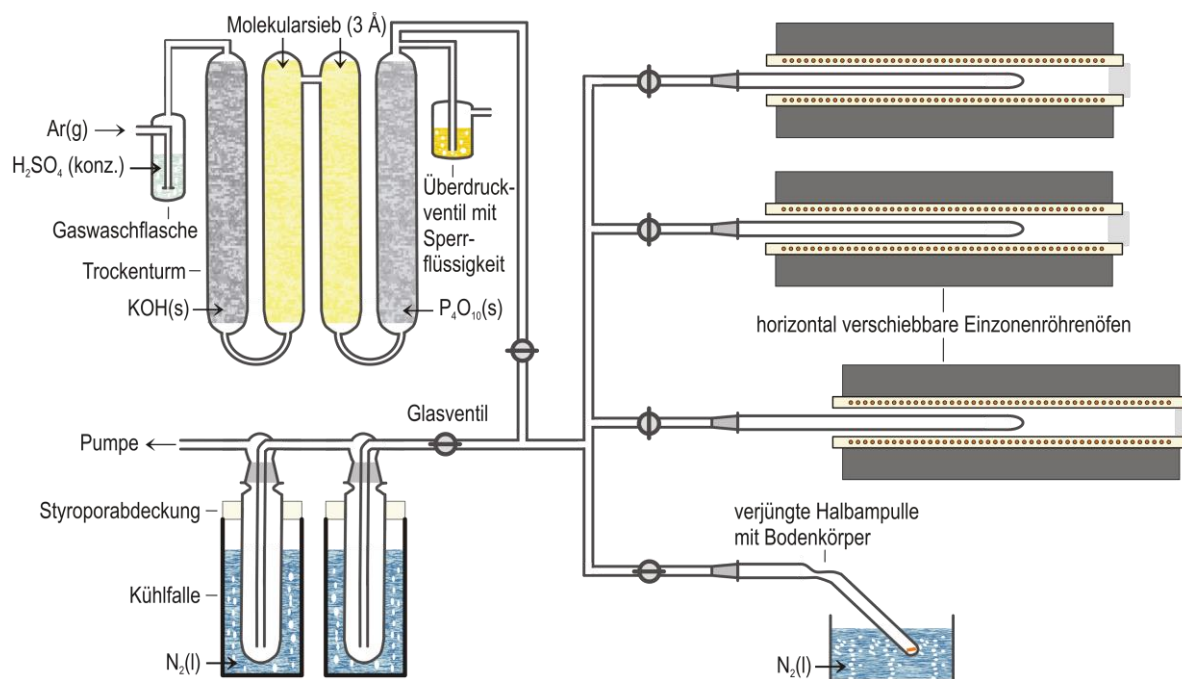


Abbildung 15.3: Schematische Darstellung der multifunktionalen Vakuumanlage zum Ausheizen von Halbampullen und zur Herstellung von evakuierten Ampullen (in Anlehnung an T. DROß [468]).

15.5 Chemischer Gasphasentransport

Der chemische Gasphasentransport [509] stellt eine häufig angewendete Methode zur Aufreinigung von Feststoffen dar. Dabei wird der Bodenkörper $\{„A“(s), \text{ z. B. ein Metallpulver}\}$ zunächst durch Reaktion mit einem gasförmigen Transportmittel $\{„B“(g), \text{ häufig: Iod}\}$ reversibel in die Gasphase überführt $\{\text{als „C“(g), s. Gl. 15.1}\}$ und anschließend an einer Stelle mit höherer bzw. niedrigerer Temperatur abgeschieden. Das Transportmittel wird bei der Rückreaktion wieder freigesetzt. Nicht selten können auf diese Weise gut ausgebildete Kristalle erhalten werden. Die Transportrichtung hängt vom Vorzeichen der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ ab (s. Abb. 15.4). Die höchsten Transportraten treten auf, wenn die Gleichgewichtskonstante K_p der Transportreaktion bei der mittleren Temperatur zwischen T_1 und T_2 (Definition: $T_2 > T_1$) einen Wert von eins aufweist. In solchen Fällen ist auf der Quellenseite die Hinreaktion energetisch begünstigt und die Rückreaktion auf der Senkenseite. Die Transportrate $n'(A)$ wird nach Gl. 15.2 berechnet.



$$n'(A) = \frac{n(A)}{t'} = \frac{i}{j} \cdot \frac{\Delta p(C)}{\Sigma p} \cdot \frac{T_m^{3/4} \cdot q}{s} \cdot 0,6 \cdot 10^{-4} \text{ (mol} \cdot \text{h}^{-1}) \quad (15.2)$$

$n'(A)$	Transportrate /mol · h ⁻¹
i, j	stöchiometrische Faktoren der Transportgleichung 15.1
$\Delta p(C)$	Partialdruckdifferenz der transportwirksamen Gasphase C /bar
Σp	Gesamtdruck /bar
T_m	mittlere Temperatur zwischen T_2 und T_1
q	Ampullenquerschnitt /cm ²
s	Diffusionsstrecke /cm
t'	Dauer des Experiments /h

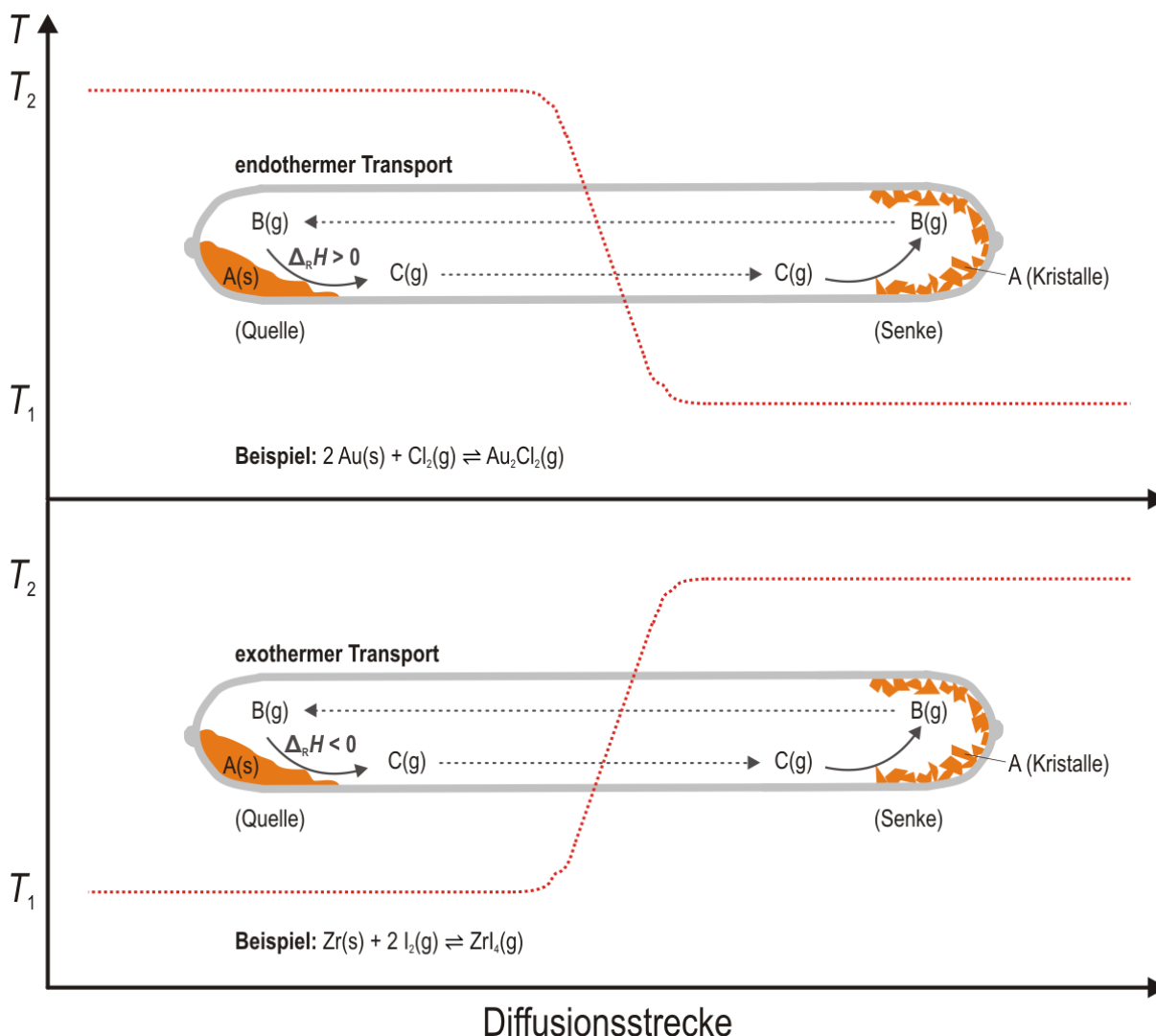


Abbildung 15.4: Schematische Darstellung des chemischen Gasphasentransports in einer Ampulle (oben: endothermer Transport; unten: exothermer Transport). T_2 ist definitionsgemäß größer T_1 (idealisierte Temperaturverlauf). „A“(s) stellt den zu transportierenden Feststoff dar, „B“(g) das gasförmige Transportmittel und „C“(g) die transportaktive Verbindung (s. Gl. 15.1). Die gestrichelten Pfeile symbolisieren Diffusion im Partialdruckgradienten der jeweiligen Phase. Die Beispiele wurden aus Quelle ^[509] entnommen.

15.6 Öfen

Einzonnröhrenöfen. Die multifunktionelle Vakuumapparatur ist mit vier Einzonnröhrenöfen ausgestattet (s Abb. 15.3). Diese Öfen bestehen im Wesentlichen aus einem Keramikrohr (Innendurchmesser: 4 cm, Länge: 60 cm), um das von außen ein Heizdraht aus einer speziellen Legierung gewickelt ist. Sowohl die Heizeinheit als auch die isolierenden Außenschichten sind in einem länglichen Stahlkasten verbaut. Die Öfen lassen sich bei Temperaturen von bis zu 1000 °C betreiben. Die Steuerung erfolgt mit digitalen Reglern, die eine Einstellgenauigkeit von ± 1 °C erlauben. Die absolute Genauigkeit liegt bei etwa ± 25 °C (Erfahrungswert). Die Temperatur wird durch Ni/Cr-Ni-Thermoelemente gemessen, die sich an den Ofenenden befinden (s Abb. 15.5). Für Experimente bei Temperaturen ≥ 1100 °C stand ein Ein-

zonenrohröfen der Firma NABERTHERM (Modell: RT 30/200/15) zur Verfügung. Die maximale Arbeitstemperatur dieses Ofens liegt etwa 1500 °C.

Zweizonenrohröfen. Bei Transportexperimenten (s. Abb. 15.4) kamen Zweizonenrohröfen zum Einsatz. Diese sind hinsichtlich der Bauart, Bedienung und Einstellgenauigkeit mit den oben beschriebenen Einzonrohröfen vergleichbar. Das Keramikrohr wird in diesem Fall jedoch von zwei unabhängigen Heizdrähten umwickelt (s. Abb. 15.5). Auf diese Weise lassen sich auf beiden Seiten des Rohres verschiedene Temperaturen erreichen ($\vartheta_{\max} \approx 1200$ °C).

Kammeröfen. Für isotherme Experimente kamen verschiedene Kammeröfen der Firma NABERTHERM zum Einsatz (s. Abb. 15.5). Mit diesen Öfen können Experimente bei $\vartheta_{\max} \approx 1200$ °C (± 25 °C) durchgeführt werden. Einige Öfen gestatten lediglich lineares Aufheizen und Halten der Endtemperatur, andere zusätzlich das Einstellen von mehrstufigen Aufheiz- und Abkühlprogrammen. Die Einstellgenauigkeit dieser Öfen beträgt ± 1 °C.

Reduktionsofen. Bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten „Reduktionsofen“ ($\vartheta_{\max} \approx 1000$ °C) handelt es sich im Wesentlichen um einen Einzonrohröfen (Innendurchmesser: 4 cm, Länge: 60 cm), in dem sich ein Kieselglasrohr (Innendurchmesser: 3 cm, Länge: 100 cm) befindet. Das Glasrohr weist zwei Schlitze auf, die den Anschluss an die Gasquelle (H_2) und an den Abzug ermöglichen (s. Abb. 15.6). Zwischen der Gasquelle und dem Reduktionsrohr sind zwei mit halbkonzentrierter Schwefelsäure befüllte

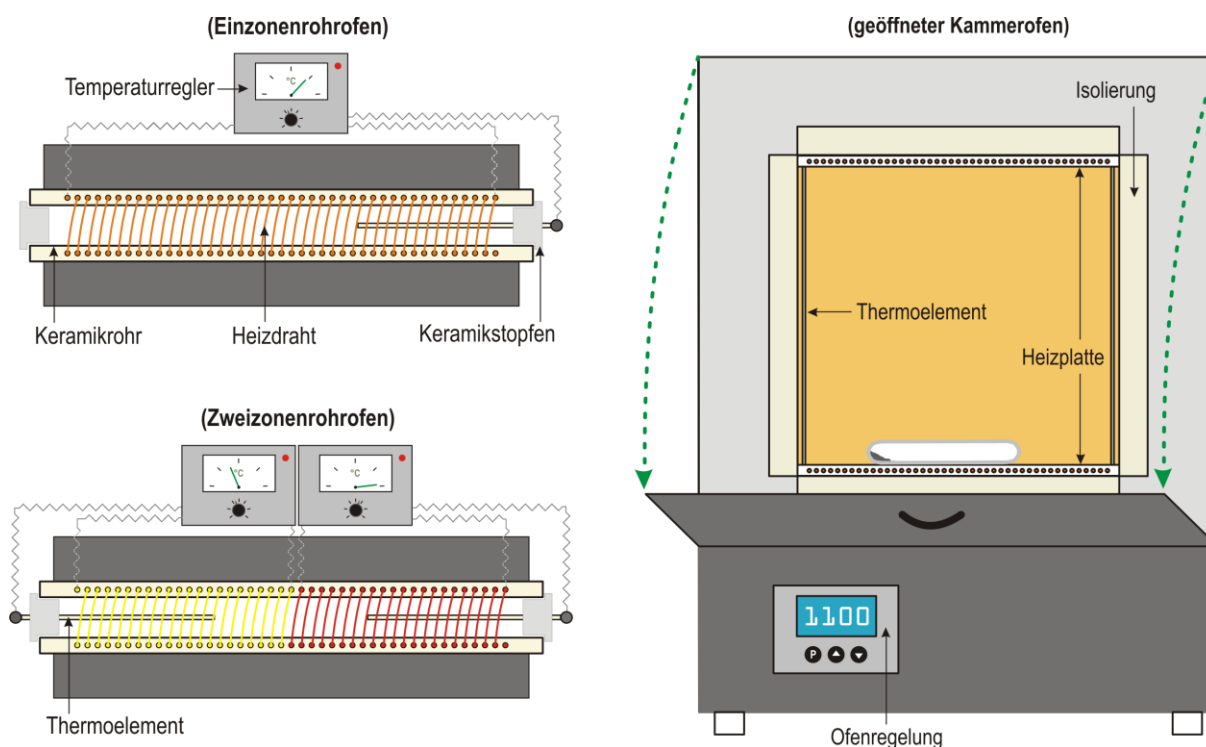


Abbildung 15.5: Schematische Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Öfen.

Waschflaschen geschaltet. So wird reproduzierbarer Feuchtigkeitsgehalt im Wasserstoffgas erreicht. Damit im Unterdruckfall keine Luft ins System gelangt, sind zwischen Reduktionsrohr und Abzug zwei mit Paraffinöl befüllte Gaswaschflaschen geschaltet. Das pro Zeiteinheit durch das Rohr geleitete Gasvolumen wird mit Hilfe eines Blasen Zählers reguliert. Vor dem Beginn eines Experiments muss die Luft aus der Apparatur durch Inertgas (z. B. Argon) vertrieben werden, da sich andernfalls Knallgas bilden kann. Nach Beendigung der Reaktion muss das im Reaktionsraum verbliebene $H_2(g)$ ebenfalls vertrieben werden.

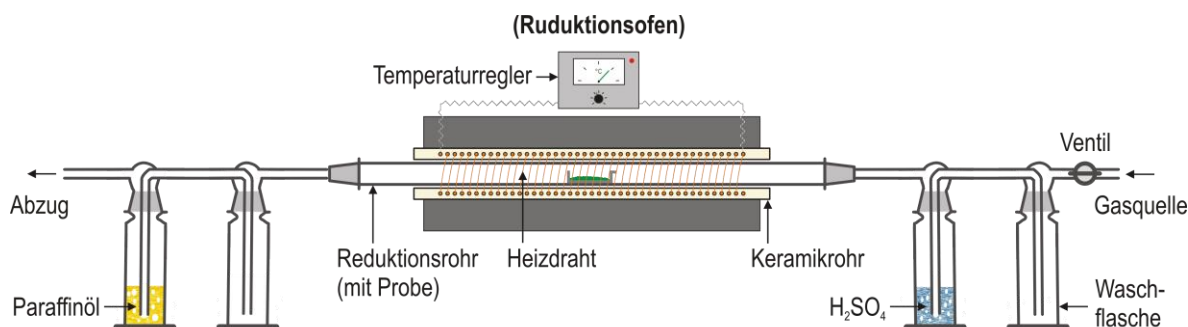


Abbildung 15.6: Der Aufbau des im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Reduktionsofens.

16 Analytische Methoden

16.1 Vorbemerkungen zur röntgenographischen Analyse von Feststoffen

Die Röntgenbeugung stellt eine rasche und nahezu verlustfreie Methode zur Untersuchung der Zusammensetzung und Reinheit von kristallinen Proben dar. Das Messprinzip beruht dabei auf der Beugung („Reflexion“) von Röntgenstrahlung an den Netzebenenscharen (hkl) des Kristallgitters. Dieses Phänomen wurde zuerst von M. VON LAUE beschrieben und ermöglichte W. L. BRAGG zu Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts das Lösen der ersten Kristallstrukturen in der Menschheitsgeschichte.^[609] BRAGG erkannte dabei den elementaren Zusammenhang zwischen dem Beugungswinkel der Strahlung und den Netzebenenabständen im Kristallgitter („Reflexionsbedingung“, s. Gl. 16.1). Aus diesem Grund wird noch heute von der BRAGG’schen-Gleichung gesprochen.^[610,611] Die Beugung (Interaktion zwischen Strahlung und Materie) selbst ist vereinfacht darauf zurückzuführen, dass die Wellenlängen von Röntgenstrahlen ($10^{-12} \leq \lambda_m \leq 10^{-9}$ bzw. $0,01 \leq \lambda_{\text{Å}} \leq 10$)^[306] und die Atomabstände in Kristallen ähnliche Dimensionen

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \quad (16.1)$$

n	Ordnung der Interferenz (natürliche Zahl)
λ	Wellenlänge der Röntgenstrahlung („monochromatisch“)
d_{hkl}	Netzebenenabstand
θ	Einfallswinkel

aufweisen. Betrachtet man zwei kohärente Strahlen der Wellenlänge λ , die an zwei parallelen Netzebenen mit dem Abstand d reflektiert werden, dann kann konstruktive Interferenz nur auftreten, wenn der „Gangunterschied“ beider Strahlen einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht (s. Abb. 16.1). Dies wird auch bei Betrachtung der „Reflexionsbedingung“ (s. Gl. 16.1) deutlich. Bei vorgegebenen Werten für n , d und λ gibt es nach der BRAGG'schen -Gleichung nur eine Lösung für θ (Reflexionswinkel). Um Netzebenenscharen mit größeren (oder kleineren) Abständen d in Reflexionsstellung zu bringen, muss der Einfallswinkel angepasst werden. Bei der Untersuchung von pulverförmigen Proben (kurz: „XRPD“, engl.: „X-ray powder diffraction“) nutzt man aus, dass die Partikel statistisch in alle Raumrichtungen ausgerichtet sind. So können alle Netzebenen gleichzeitig erfasst werden, ohne den Einfallswinkel der Strahlung variieren zu müssen. Dafür wird hinter der Probe ein kreisförmiger, röntgenstrahlenempfindlicher Detektor positioniert. Wird die Intensität I der gebeugten Strahlung gegen den Beugungswinkel (meist I vs. 2θ bzw. 4θ) aufgetragen, so resultiert ein „Pulverdiffraktogramm“. Ist die Kristallstruktur einer Verbindung bekannt, reichen Pulveraufnahmen häufig zur weiteren kristallographischen Charakterisierung (z. B. Gitterparameterbestimmung) aus. Trotz der vielen Informationen, die sich aus Pulverdiffraktogrammen erhalten lassen, handelt es sich um eine zweidimensionale Information. Kristalle sind jedoch

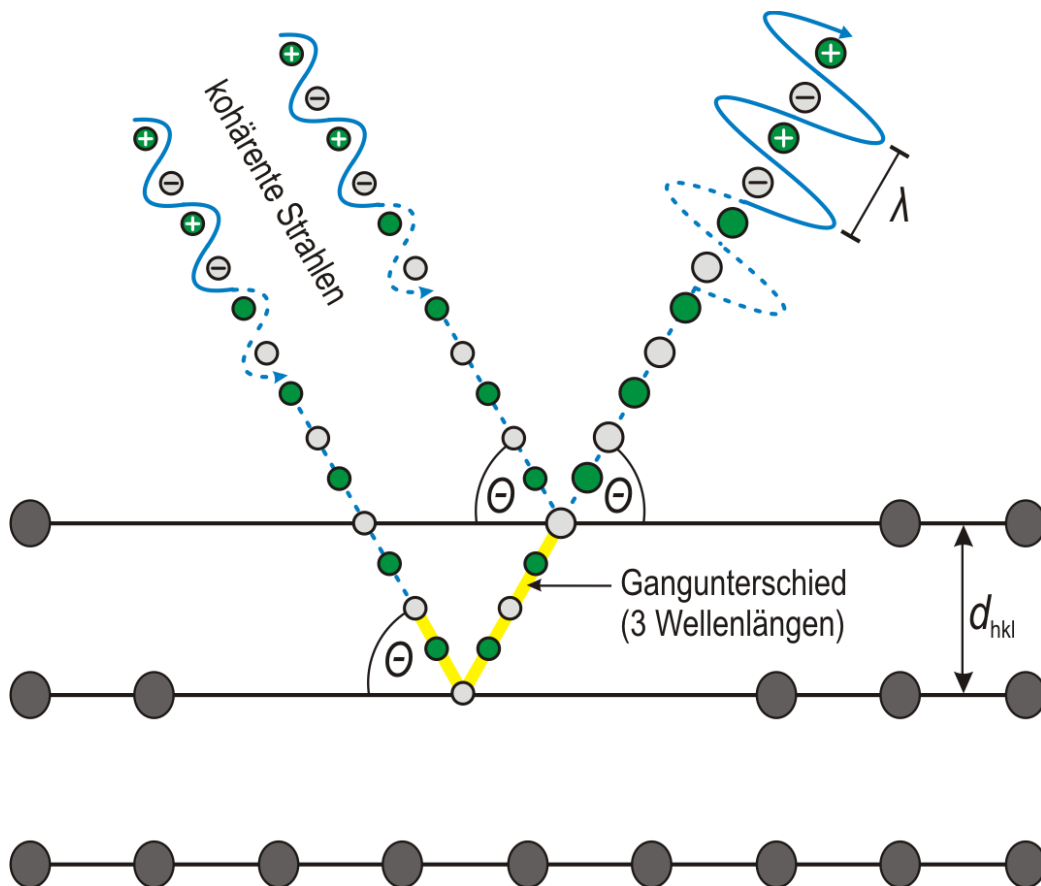


Abbildung 16.1: Schematische Darstellung der BRAGG'schen Reflexionsbedingung (in Anlehnung an W. MASSA [610] und W. BORCHARDT-OTT [611]).

aus dreidimensional angeordneten Atomen aufgebaut. Bei komplizierten Strukturen, für die kein Modell vorhanden ist, ist die Strukturlösung aus Pulverdaten deshalb oft nicht ohne weiteres möglich. Vor allem bei schiefwinkligen Kristallsystemen tritt das Problem auf, dass Netzebenenscharen mit sehr ähnlichen Abständen zu Überlagerungen im Pulverdiffraktogramm führen. In manchen Fällen ist eine Einkristallmessung (kurz: „SXR_D“, engl.: „Single crystal X-ray diffraction“) unumgänglich. Besteht jedoch bereits eine Vorstellung über die Struktur, zum Beispiel weil isotype Verbindungen bekannt sind, dann kann die Strukturverfeinerung auch aus Pulverdaten mit Hilfe der RIETVELD-Methode erfolgen.

16.1.1 Röntgenpulveraufnahmen mit der GUINIER-Methode

Vorbereitung und Messung. Die röntgenographische Charakterisierung von Pulverproben erfolgte an einem Diffraktometer der Firma HUBER (Modell: G670) [620]. Dieses Diffraktometer weist eine GUINIER-Geometrie [645] auf und arbeitet mit Cu-K α_1 -Strahlung ($\lambda = 1,54059295 \text{ \AA}$ [612], Beschleunigungsspannung: 40 kV, Strom: 30 mA). Der schematische Aufbau der Messapparatur sowie der Strahlengang sind in Abb. 16.2 dargestellt. Für die Messung einer Probe muss diese lediglich in Aceton oder Ethanol dispergiert und als dünne Schicht auf eine im Probenhalter eingespannte Klarsichtfolie (röntgenamorph) aufgetragen werden. Nach der Verflüchtigung des Dispersionsmittels kann der Probenhalter in den Strahlengang eingebracht und die Messung am Computer gestartet werden. Die reine Messzeit beträgt gewöhnlicherweise 15 Minuten. Die Röntgenstrahlung wird in einer Röntgenröhre mit Cu-Anode erzeugt und mit Hilfe eines verbauten Germaniumeinkristalls monochromatisiert. Der sogenannte Primärstrahl wird im Folgenden auf die Probe gelenkt. Ein Teil der Strahlung passiert die Probe dabei ohne Ablenkung und wird vom Primärstrahlfänger absorbiert. Die abgelenkten Strahlen führen dagegen zur Bildung von Farbzentren auf einem röntgenempfindlichen Film, der mit Hilfe eines integrierten Lasers ausgelesen werden kann. Eine Ablenkung von einem Millimeter auf dem Film entspricht dabei einem Grad in 4θ .

Auswertung. Mit der Diffraktometersoftware können die Rohdaten aus der Messung (Intensität vs. Beugungswinkel) im „asc“-Format abspeichern werden. Dieses Format ist geeignet für den Import in die Phasenidentifikationssoftware MATCH! [517]. Hiermit lassen sich die experimentellen Pulverdiffraktionsdaten nicht nur korrigieren (Untergrundsubtraktion und Glättung), sondern auch gegen die gängigen kristallographischen Datenbanken (ICSD, [33] PDF-2 [34] und COD [35]) abgleichen. Liegen mehrere bekannte Phasen nebeneinander vor, ermöglicht das Programm ebenfalls eine halbquantitative Massenanalyse. Zur graphischen Darstellung wurden die korrigierten Diffraktionsdaten im „dat“-Format abgespeichert und mit dem Programm ORIGIN 6.1G [614] in Vektorgrafiken („wmf“-Format) umgewandelt. Die graphische Bearbeitung der Diffraktogramme erfolgte mit CORELDRAW X4. [615] Zur Berechnung von Strichdiagrammen der Beugungsmuster wurden LAZY PULVERIX [616] und GINA [617] eingesetzt. Die dafür benötigten Kristallstrukturdaten können in der ICSD-Datenbank [33] gefunden werden oder aus eigenen Arbeiten stammen.

Bei der Verfeinerung von Gitterparametern wurde α -Quarz {RG: P3121 (Nr. 152)}^[618] als interner Standard eingesetzt. Die Berechnungen erfolgten mit dem Programm SOS.^[619]

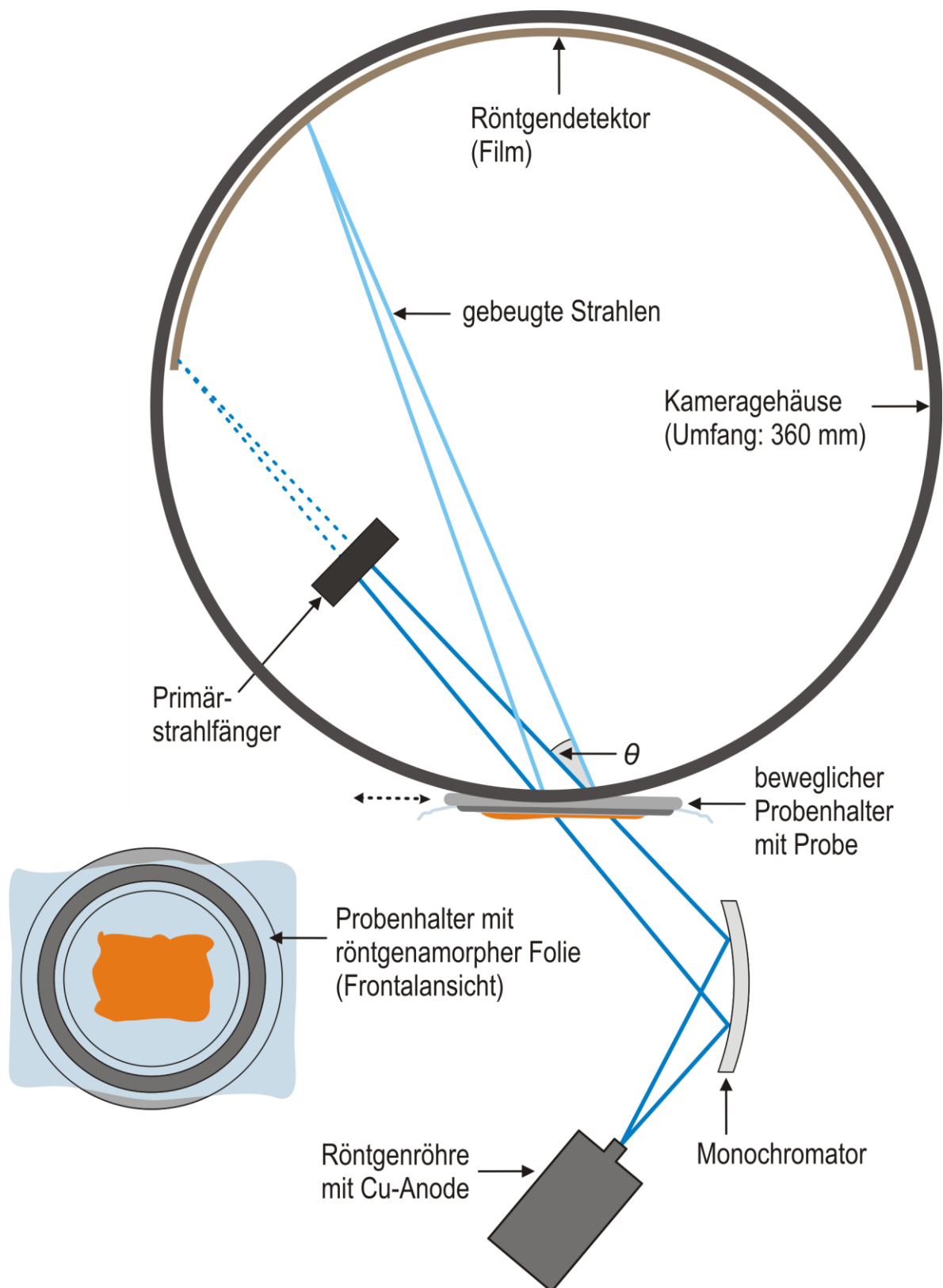


Abbildung 16.2: Schematische Darstellung des Strahlengangs in einer GUINIER-Kamera (in Anlehnung an T. DROß^[468]).

16.1.2 Einkristallmessungen

Ein Kristall lässt sich nach Gl. 16.2 als dreidimensional-periodische Elektronendichtefunktion ρ_{xyz} beschreiben. Kommt es zur Wechselwirkung mit einem kohärenten Röntgenstrahl, dann wird dieser durch Interferenzerscheinungen in viele Streuwellen $F_o(hkl)$ zerlegt. Bei Kenntnis von Amplitude und Phase der einzelnen Wellen kann die Kristallstruktur über Fouriersynthese zurückberechnet werden.^[610]

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \cdot \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \quad (16.2)$$

V	Volumen der Elementarzelle
F_{hkl}	Strukturfaktor
x,y,z	Atomkoordinaten in der Elementarzelle
$h;k;l$	MILLER'sche Indizes

Kristallauswahl und Montage. Für Einkristalluntersuchungen geeignete Kristalle sind gut gewachsen und weisen Kantenlängen von 0,1 bis 0,3 mm auf. Bei der Auswahl sollten Kristalle mit Rissen, Verwachsungen und Anhaftungen vermieden werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Kristalle mit Hilfe eines Lichtmikroskops ausgewählt und an die Spitze eines dünnen Quarzglasfadens geklebt. Die etwa 1,8 bis 2,2 cm langen Fäden wurden zuvor mit Hilfe von Bienenwachs an einem speziellen Probenträger aus Messing befestigt, der sich in den Goniometerkopf der Röntgenkamera einschrauben lässt (s. Abb. 16.3).

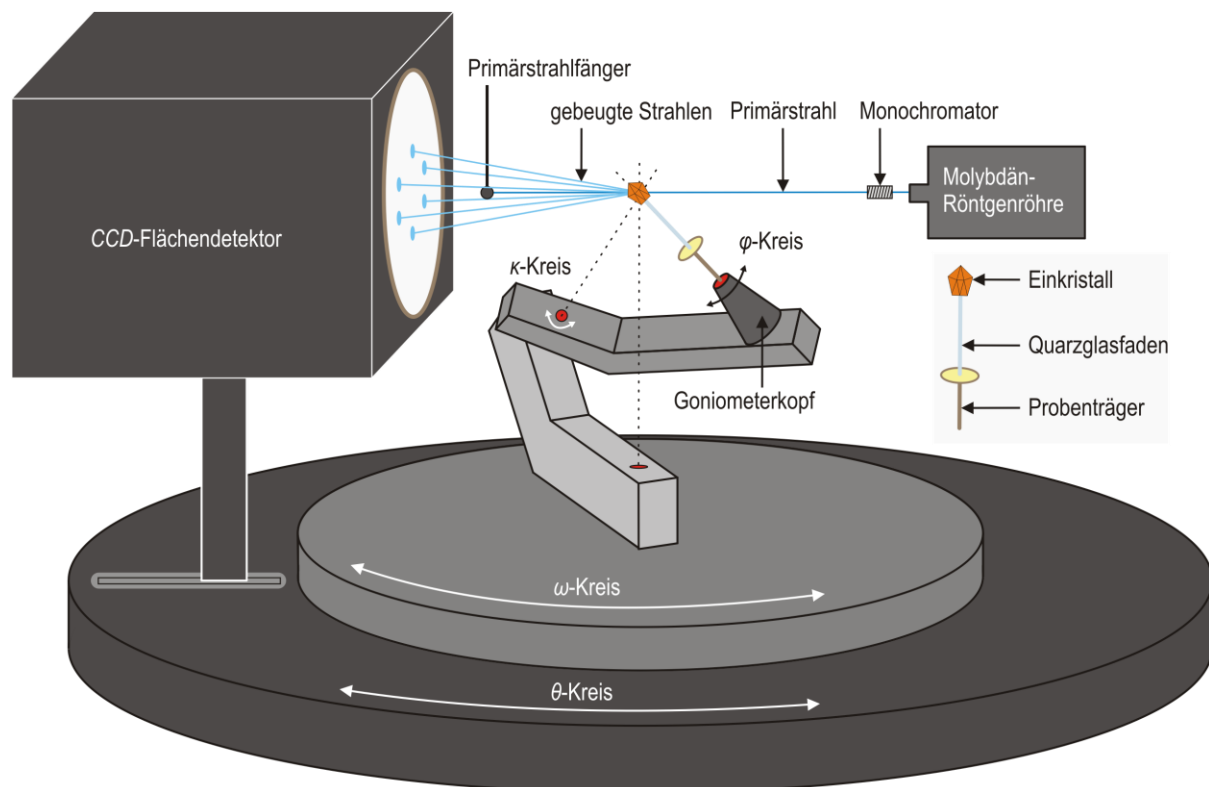


Abbildung 16.3: Schematische Darstellung eines κ -CCD-Diffraktometers (in Anlehnung an W. MASSA ^[610]).

Messapparaturen. Für die Messungen standen *Kappa-CCD*-Diffraktometer (*engl.*: *charge-coupled-device*) der Hersteller ENRAF-NONIUS (Modell: *FR590*)^[621] und BRUKER (Modell: *Apex II*)^[622] zur Verfügung. Die *Kappa*-Geometrie ist in Abb. 16.3 schematisch dargestellt. Der Goniometerkopf kann dabei um die drei Achsen (ω -, κ -, φ -Kreis) gedreht werden. Ein vierter Kreis („ θ “) ist koaxial zum ω -Kreis und trägt den CCD-Flächenzähler. Beide Modelle arbeiten mit Mo- K_{α} -Strahlung (Wellenlänge: $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Die Monochromatisierung erfolgt in beiden Fällen an einem Graphit-Einkristall. Als Detektoren dienen CCD-Flächenzähler.^[623]

Messung. Der auf dem Goniometerkopf fixierte Kristall wird zunächst im Schnittpunkt der Achsen θ , ω , κ und φ zentriert. Die eigentliche Einkristallmessung läuft vollautomatisch ab und beginnt mit der Bestimmung der reziproken Elementarzelle und deren Orientierung im Koordinatensystem des Diffraktometers. Dafür wird der reziproke Raum nach beliebigen Reflexen abgesucht, die dann für eine Indizierung verwendet werden. Die Orientierungsinformationen werden in Form einer (3x3)-Matrix erhalten und dienen zur Festlegung einer Messstrategie. Bei Zwillingen oder Mehrlingen lässt sich ebenfalls die gegenseitige Orientierung der Einzelkomponenten bestimmen. Ein entsprechendes Beispiel ist in Anhang A zu finden (s. Abb. A28). Bei der Messung wird der Kristall ausschließlich um die ω -Achse rotiert. Die Winkelbeiträge für eine Aufnahme betragen $0,3^{\circ}$ bis 1° . Es wird so lange aufgenommen, bis alle symmetrieunabhängigen Reflexe der vermuteten LAUE-Gruppe erfasst worden sind. Die einzelnen Messzeiten sind dabei abhängig von der Größe und Streukraft des ausgewählten Kristalls. Die gemessenen Intensitäten werden zur Auswertung in Strukturfaktoren F_o umgerechnet.

Auswertung der Messdaten. Einkristallmessungen liefern lediglich die Beträge $|F_o(hkl)|$. Die Phaseninformation muss deshalb mit Hilfe heuristischer Methoden („*trial & error*“) erlangt werden. Mit dem Programm SHELXS-86^[508] lassen sich auf Grundlage der erhaltenen Datensätze über „Direkte Methoden“ die Startpunktlagen für die „schweren“ Atome ableiten, welche den Ausgangspunkt der Strukturverfeinerung darstellen. Weitere Verfeinerungen des Modells (z. B. Lokalisierung von Sauerstoffatomen) erfolgen über sukzessive Δ -Fouriersynthesen mit SHELX-97^[501] (WINGX-Softwarepaket^[502]). Die Qualität einer Verfeinerung kann anhand mehrerer Faktoren beurteilt werden. Dabei handelt es sich einerseits um die sog. *R*-Werte und andererseits um den Gütefaktor *S* (Beispiel: s. Tab. 4.11).^[610] Der „konventionelle“ *R*-Wert „ R_1 “ spiegelt dabei die mittlere prozentuale Abweichung zwischen den beobachteten und berechneten Strukturfaktoren wider $\{|F_o|$ (observed) und $|F_c|$ (calculated)}. Die bei der Strukturverfeinerung eingeführten Gewichte werden im „gewogenen“ Faktor „ wR_2 “ berücksichtigt. Im Gütefaktor *S* („*Goodness-of-fit*“, *engl.*: *goodness-of-fit*) wird zusätzlich die Anzahl der Reflexe und Parameter berücksichtigt. Die aus einer Verfeinerung resultierenden *R*-Werte sollten deutlich unter 0,10 (10 %) liegen. Der Wert für *S* sollte nahe

1,0 liegen. Ein weiteres wichtiges Kriterium bei der Beurteilung der Qualität eines verfeinerten Strukturmodells sind die Atomabstände.

16.1.3 RIETVELD-Methode

Wie bereits bei den Vorbemerkungen zur röntgenographischen Analyse (s. Abschn. 16.1) erwähnt wurde, können mit der RIETVELD-Methode ^[505,610] Kristallstrukturen verfeinert werden, für die bereits ein Strukturmodell („Startmodell“) vorliegt. Häufig lässt sich ein Startmodell erhalten, indem nach einer isotypen Verbindung gesucht wird, deren Struktur (bestenfalls) gegen Einkristalldaten verfeinert wurde. Wird eine solche Verbindung nicht gefunden, muss ein eigenes Startmodell aufgestellt werden. Eine mögliche Herangehensweise wurde vor kurzer Zeit durch RAGUŽ *et al.* ^[624] beschrieben. Eine weitere Grundvoraussetzung für die Anwendung der RIETVELD-Methode ist das Vorhandensein einer gut aufgelösten Pulveraufnahme der reinen Substanz.

Bei Einkristallmessungen wird für jede Netzebenenschar ein Strukturfaktor erhalten, auch wenn zwei oder mehrere Netzebenenscharen nahezu identische Abstände aufweisen. In Pulveraufnahmen führen solche Netzebenenscharen zu überlagerten Reflexen, wobei die Information über die Einzelbeiträge zur Gesamtintensität verloren geht. Die RIETVELD-Methode bietet einen mathematischen Ansatz zur Lösung dieses Problems. Dabei wird versucht, das Pulverdiffraktogramm als eine mathematische Funktion des Beugungswinkels zu beschreiben (s. Pseudo-VOIGT-Funktion ^[625]). Zu diesem Zweck wurden in den vergangenen Jahrzehnten mehrere Algorithmen entwickelt. Die bei der RIETVELD-Methode anfallenden Berechnungen wurden mit Hilfe des FULLPROF-Softwarepakets ^[506] durchgeführt. Hiermit können während der Verfeinerung sog. „constraints“ (*dt.*: Einschränkungen) eingeführt werden, die sich meist aus kristallchemischen Überlegungen ergeben. So lässt sich für ein unbekanntes Phosphat vorhersagen, dass hierin starre Phosphatgruppen vorliegen. Dementsprechend lässt sich die Anzahl der benötigten Parameter verringern, indem nicht jedes einzelne Atom der Gruppe berücksichtigt wird, sondern lediglich ein „Leitatom“ (z. B.: P bei [PO₄]-Gruppen). Ergeben sich aus einem Verfeinerungsschritt darüber hinaus chemisch „unsinnige“ Atomabstände, lassen sich diese für den nächsten Rechenzyklus vorgeben („restraints“, *dt.*: Beschränkungen). Das Gleiche gilt für die isotropen Auslenkungsfaktoren.

Wie im Einkristallfall stehen auch bei der RIETVELD-Methode mehrere „*R*-Werte“ für die Beurteilung der Qualität einer Verfeinerung zur Verfügung. Die Berechnung dieser Werte erfolgt auf Grundlage der in Tab. 4.5 enthaltenen Formeln (a bis d). Etwas anschaulicher als die „*R*-Werte“ ist der Differenzplot zwischen dem experimentellen und berechneten Diffraktogramm (Beispiele: s. Abb. 4.4 und 4.7). Der Differenzplot stellt im „Idealfall“ eine gerade Linie dar. In der Praxis ist dieser Fall jedoch kaum zu erreichen.

16.2 Weitere Untersuchungsmethoden

16.2.1 Magnetische Messungen

Die magnetischen Messungen erfolgten im Temperaturbereich zwischen 2 und 300 K an einem PPMS Vibrating-Sample Magnetometer ^[569] der Firma QUANTUM DESIGN. Das Magnetometer eignet sich zur Untersuchung von pulverförmigen Proben sowie von Einkristallen. Der Aufbau der Messapparatur ist in Abb. 16.4 schematisch dargestellt. Für die Messung muss lediglich eine bekannte Menge der Probe ($m_{\text{Probe}} \approx 15 \text{ mg}$) in eine Messkapsel aus Kunststoff geschüttet werden. Die Kapsel wird anschließend in ein äußeres Magnetfeld ($H = 10 \text{ kOe}$) eingebracht und mit einer konstanten Frequenz senkrecht zum äußeren Magnetfeld bewegt. Hierdurch wird in der Detektionsspule (*engl.*: „Pick-up-Coil“) eine Spannung induziert, welche proportional zum magnetischen Moment der Probe ist. Die gemessene Spannung wird umgerechnet und als Magnetisierung $M(\text{exp})$ ausgegeben. Da die Messkapsel ebenfalls einen gewissen Beitrag zur Gesamtmagnetisierung leistet $\{M(\text{exp}) = M_{\text{Probe}}(\text{exp}) + M_{\text{Kapsel}}(\text{exp})\}$, müssen die gemessenen Werte korrigiert werden („Kapselkorrektur“). Dabei lässt sich $M_{\text{Kapsel}}(\text{exp})$ durch Messung einer leeren Kapsel bestimmen. Die korrigierten Messwerte (M_{Probe}) lassen sich anschließend zur Berechnung der Gramm- und Mol-Suszeptibilität nutzen $\{\chi_{\text{g}}$ in cm^3/g ; χ_{mol} in cm^3/mol ; (s. Gl. 16.3 und 16.4)}. Da experimentelle molare Suszeptibilitäten auch diamagnetische Anteile enthalten $\{\chi_{\text{mol}}(\text{exp}) = \chi_{\text{mol,para}}(\text{exp}) + \chi_{\text{mol,dia}}(\text{exp})\}$, wird eine „diamagnetischen Korrektur“ ^[626] durchgeführt. Die korrigierten Werte $\chi_{\text{mol,para}}(\text{exp})$ ermöglichen die Berechnung des effektiven magnetischen Moments μ_{eff} der Probe (s. Gl. 16.5 und 16.6).^[568]

$$\chi_{\text{g}} = \frac{M_{\text{Probe}}}{H \cdot m_{\text{Probe}}} \quad (16.3)$$

$$\chi_{\text{mol}} = \chi_{\text{g}} \cdot M_{\text{r}} \quad (16.4)$$

$$\chi_{\text{mol,para}}(\text{exp}) = \frac{N_{\text{A}} \cdot \mu_{\text{B}}^2 \cdot \mu_{\text{eff}}^2}{3 \cdot k_{\text{B}} \cdot T} \quad (16.5)$$

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3 \cdot k_{\text{B}} \cdot T \cdot \chi_{\text{mol,para}}(\text{exp})}{N_{\text{A}} \cdot \mu_{\text{B}}^2}} = 2,828 \cdot \sqrt{T \cdot \chi_{\text{mol,para}}(\text{exp})} \quad (16.6)$$

N_{A}	AVOGADRO-Konstante
μ_{B}	BOHR'sches Magneton
k_{B}	BOLTZMANN-Konstante
M_{r}	Molare Masse

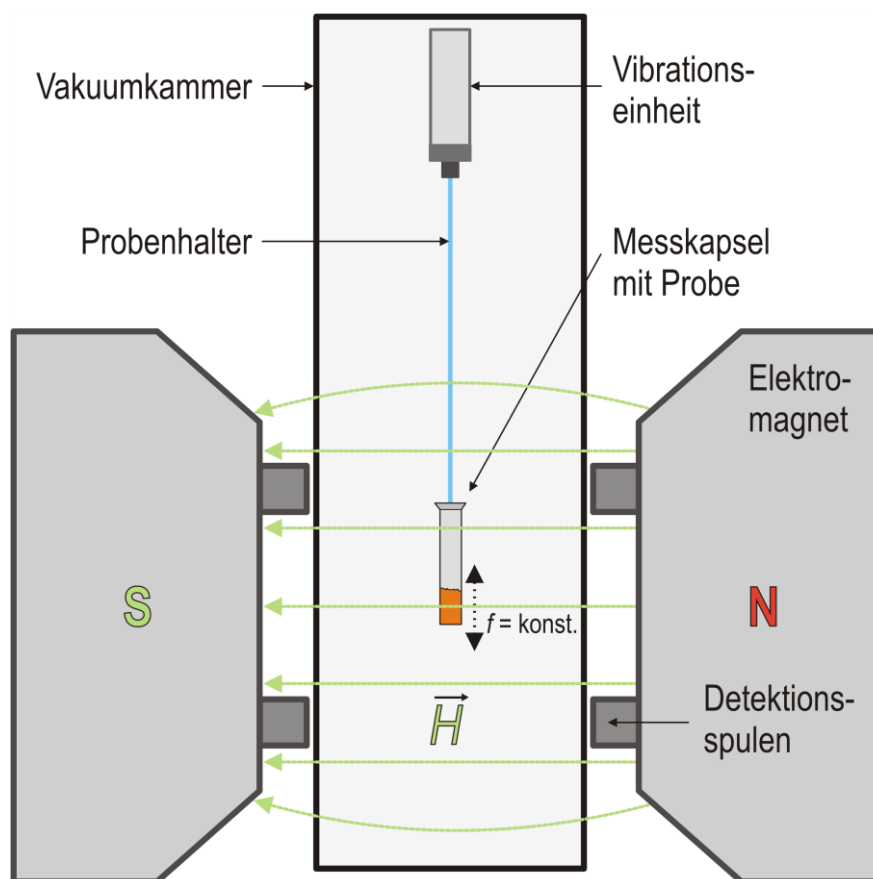


Abbildung 16.4: Schematische Darstellung des Aufbaus eines PPMS Vibration-Sample Magnetometers^[627] (engl.: Physical property measurement system). Die grünen Pfeile symbolisieren Feldlinien.

16.2.2 Pulveremissionsspektren im Bereich UV/Vis/NIR

Das Ziel der Pulveremissionsmessungen bestand in der Erfassung von elektronischen Übergängen in Europiumphosphaten. Die Spektren der Europium(III)-phosphate zeigen den Einfluss der Kristallstruktur auf die elektronische Struktur von Eu^{3+} . Im Falle von Eu^{2+} und Eu^{3+} durch eine Pulveremissionsmessung bestätigt werden.

Messgeräte. Für die Untersuchungen standen Diffusreflexionsphotometer der Firma OLIS (Modelle: Cary-14 (UV-Bereich: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} > 25000$) und Cary-17 (Vis/NIR-Bereich: $4000 \leq \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} \leq 25000$)) zur Verfügung. Der Aufbau^[628] der Geräte ist in Abb. 16.5 vereinfacht dargestellt. Im Wesentlichen handelt es sich um eine hohle Kugel (sog. „ULBRICHT-Kugel“), die mit einer Lichtquelle (samt Monochromator) und einem lichtempfindlichen Detektor (Cary-14: Photomultiplier; Cary-17: Pb^{125}S -Halbleiter) ausgestattet ist. Die Innenwand der Kugel ist mit einer diffusreflektierenden Schicht aus Magnesiumoxid überzogen.

Vorbereitung und Messung. Die Messung erfolgt gegen einen Bezugsstandard (in dieser Arbeit: $\text{Ba}^{138}\text{SO}_4$, s. Tab. B38). Die pulverförmige Probe (bzw. der Bezugsstandard) wird zunächst mit Hilfe eines Stempels in einen Probenhalter aus Kunststoff gepresst und anschließend mittels einer mechanischen Vorrichtung in die ULBRICHT-Kugel eingeführt. Die Messung wird am Computer gestartet und läuft vollauto-

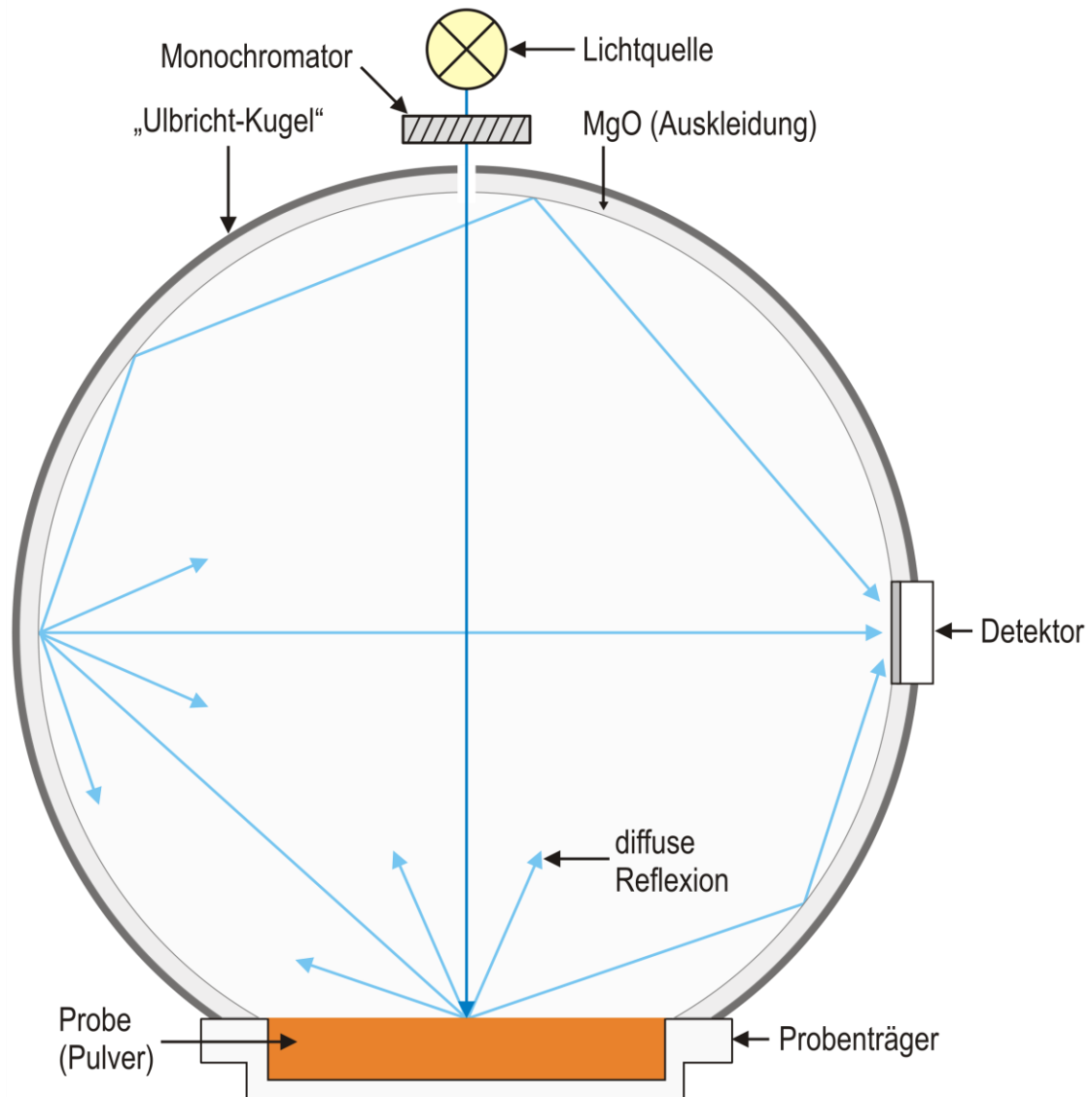


Abbildung 16.5: Schematischer Aufbau eines Diffusreflexionsphotometers (in Anlehnung an ^[629]).

matisch ab. Dabei wird die Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt. Die diffus reflektierte Strahlung wird solange an der Kuglinnenwand „weiterreflektiert“, bis diese auf den lichtempfindlichen Detektor trifft. Der Detektor misst die Intensität der Reflexionen und lässt so einen Vergleich mit der Intensität des eingestrahnten Lichts zu. Dieser Vorgang wird über den gesamten Messbereich für viele einzelne Wellenlängen wiederholt, wobei die Schrittweite (einstelliger nm-Bereich), Messdauer (in nm/sec) und Spaltbreite am Detektor (im nm-Bereich) regulierbar sind. Für hochaufgelöste Spektren müssen kleine Schrittweiten und lange Messzeiten eingestellt werden.

Auswertung. Der Remissionsgrad der Probe wird für jede berücksichtigte Wellenlänge nach Gl. 16.7 (KUBELKA-MUNK-Funktion) ^[630] berechnet. Durch die Auftragung von Remissionsgrad gegen Wellenzahl wird ein Pulverremissionsspektrum erhalten.

$$F(R_{\text{diff}}) = \frac{(1 - R_{\text{diff}})^2}{2 \cdot R_{\text{diff}}} = \frac{K}{S} \quad \left(\text{mit } R_{\text{diff}} = \frac{I_{\text{Probe}}}{I_{\text{Standard}}}\right) \quad (16.7)$$

$F(R_{\text{diff}})$	Remissionsgrad
I_{Probe}	Intensität der von der Probe diffus reflektierten Strahlung
I_{Standard}	Intensität der vom Standard (hier: Ba ¹³⁷ SO ₄) diffus reflektierten Strahlung
K	Absorptionskoeffizient / cm ⁻¹
S	Streukoeffizient / cm ⁻¹

16.2.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie („EDX-Analyse“)

Die EDX-Analyse (*engl.*: Energy dispersive X-ray spectroscopy) diene zum Ausschluss von unerwünschten Elementen sowie zur Bestimmung von Elementverhältnissen in Proben.

Messgerät. Für die Untersuchungen stand ein Rasterelektronenmikroskop der Firma ZEISS (Modell: DSM 940) zu Verfügung.^[631] Der verbaute Si(Li)-Detektor (Firma: EDAX; Modell: PV 9800) ermöglicht die Quantifizierung von Elementen mit hoher Genauigkeit (wenn Ordnungszahl $Z > 11$). Als Probenhalter dienen Messingträger.

Messung und Auswertung. Die Proben werden für die Messung mit Hilfe einer speziellen, beidseitig klebenden Folie auf dem Probenträger befestigt. Um während der Messung eine elektrische Aufladung der Proben zu vermeiden, werden diese durch sog. „sputtering“ („Kathodenerstäubung“) mit Gold oder Kohlenstoff beschichtet. Anschließend werden die Proben in die Messkammer eingebracht und evakuiert. Das Messprinzip^[629] lässt sich vereinfacht wie folgt beschreiben. Das Bestrahlen der Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl (Beschleunigungsspannung: 25 kV) führt dazu, dass Elektronen aus inneren Schalen von Atome herausgeschlagen werden. Dadurch entsteht kurzzeitig ein energetisch angeregter Zustand. Bei der Rückkehr in den Grundzustand werden die Lücken mit Elektronen aus äußeren Schalen der Atome gefüllt. Der Übergang von äußeren auf innere Schalen ist dabei mit der Emission von elementspezifischer Röntgenstrahlung verbunden. Die emittierte Strahlung wird detektiert und den in der Probe enthaltenen Elementen zugeordnet.

17 Anhang A

- Abbildungsverzeichnis -

Abbildung 1.1:	Die Kristallstrukturen von $\text{Ba}^{\text{II}}_4\text{OP}_2$ und $\text{Sr}^{\text{II}}_4\text{OP}_2$.	3
Abbildung 1.2:	Gegenüberstellung der Pulverdiffraktogramme von $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (deformierte Form des <i>Eulytin</i> -Strukturtyps) und einer Verbindung, die bei einem Experiment mit der Einwaage " $\text{Eu}^{\text{II}}_7\text{Zr}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_6$ " erhalten wurde.	4
Abbildung 1.3:	Vergleich der Kristallstrukturen von $\text{Nd}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ und $\text{Eu}^{\text{III}}\text{OCl}$.	6
Abbildung 1.4:	Kristallstruktur von Europium(III)-orthophosphat $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und ORTEP-Darstellung der Koordinationssphäre um Europium [EuO_9].	7
Abbildung 1.5:	Kristallstruktur von $\text{Sr}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ und ORTEP-Darstellung der Koordinationssphäre um Strontium.	8
Abbildung 1.6:	Kristallstruktur von Bismut(III)-silicat $\text{Bi}^{\text{III}}_4(\text{SiO}_4)_3$ und ORTEP-Darstellung der Koordinationssphäre um Bismut [BiO_6].	9
Abbildung 1.7:	Kristallstruktur von $\text{Y}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$, ein separiertes Tetraphosphatanion $[\text{P}_4\text{O}_{13}]^{6-}$ und ORTEP-Darstellung der Koordinationssphäre um Yttrium [YO_7].	11
Abbildung 1.8:	Kristallstruktur von Europium(III)-ultraphosphat $\text{Eu}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$, Struktur des Polyanions $[\text{P}_5\text{O}_{14}]^{3-}$ sowie ORTEP-Darstellung der Koordinationssphäre um Europium [EuO_8].	12
Abbildung 1.9:	Gleichgewichtsphasen und deren Gleichgewichtsbeziehungen im ternären System $\text{Eu} / \text{Ti} / \text{O}$ bei $\vartheta \approx 1400$ °C (in Anlehnung an MCCARTHY <i>et al.</i>).	18
Abbildung 1.10:	Gleichgewichtsphasen und deren Gleichgewichtsbeziehungen im ternären System $\text{Ti} / \text{P} / \text{O}$ bei $\vartheta \approx 900$ °C (in Anlehnung an R. GLAUM, R. GRUEHN und F. REINAUER).	19
Abbildung 2.1:	Gleichgewichtsphasen sowie deren Gleichgewichtsbeziehungen im ternären System $\text{Eu} / \text{P} / \text{O}$ bei $\vartheta \approx 1000$ °C.	24
Abbildung 2.2:	Beobachtete Gleichgewichtsbeziehungen von $\text{Eu}^{\text{II}}_{10-x}\text{Eu}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}$ zu benachbarten Phasen im ternären System $\text{Eu} / \text{P} / \text{O}$ bei $\vartheta \approx 1100$ °C.	26
Abbildung 2.3:	Beobachtete Gleichgewichtsbeziehungen von " $\text{Eu}^{\text{II}}_{4-x}\text{Eu}^{\text{III}}_{2x/3}\text{OP}_2$ " zu benachbarten Phasen im ternären System $\text{Eu} / \text{P} / \text{O}$ bei $\vartheta \approx 1000$ °C.	27
Abbildung 3.1:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen der Europium(III)-oxidphosphate $\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Eu}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$.	29
Abbildung 3.2:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen der Europium(III)-phosphate $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$, $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$.	30
Abbildung 3.3:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen der Europium(III)-phosphate (<i>tt</i> , <i>ht</i>)- $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{Eu}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$.	31
Abbildung 3.4:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen der Europium(II)- und Europium(II,III)-phosphate $\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ und " $\text{Eu}^{\text{II}}_{10-x}\text{Eu}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}$ ".	32
Abbildung 4.1:	Kristallstruktur von $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$.	36
Abbildung 4.2:	ORTEP-Darstellung der Koordinationssphäre um Europium [EuO_n] ($n = 6, 7, 8$) in der Struktur von $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$.	37
Abbildung 4.3:	Vergleich der Pulverdiffraktogramme von $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$, $\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Eu}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$.	39
Abbildung 4.4:	RIETVELD-Verfeinerung der Kristallstruktur von $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$.	42
Abbildung 4.5:	ORTEP-Darstellung der Koordinationssphäre um Europium in der Struktur von $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$.	43

Abbildung 4.6:	a) Kristallstruktur von $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$. b) Ausschnitt der unendlich langen Kette aus kantenverknüpften $[\text{EuO}_7]$ -Polyedern. c) Separiertes Tetraphosphatanion $[\text{P}_4\text{O}_{13}]^{6-}$.	44
Abbildung 4.7:	RIETVELD-Verfeinerung der Kristallstruktur von $tt\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$.	46
Abbildung 4.8	a) Kristallstruktur von $tt\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$. b) Ausschnitt einer unendlich langen Kette aus kantenverknüpften $[\text{EuO}_8]$ -Polyedern. c) Ausschnitt einer separierten Metaphosphatkette.	48
Abbildung 4.9:	ORTEP-Darstellung der Koordinationssphäre um Europium $[\text{EuO}_8]$ in $tt\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$.	48
Abbildung 4.10:	a) Kristallstruktur von $ht\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$. b) Ausschnitt einer separierten Metaphosphatkette.	52
Abbildung 4.11:	ORTEP-Darstellung der Koordinationssphäre um Europium $[\text{EuO}_6]$ in $ht\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$.	52
Abbildung 5.1:	Ein Kristall des gemischtvalenten Europiumphosphats $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ an einer Quarzglasfadenspitze.	54
Abbildung 5.2:	Translationsgleiche Untergruppen der Raumgruppe $I\bar{4}3d$ (Nr. 220).	56
Abbildung 5.3:	Ableitung einer Überstrukturzelle von $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ unter Berücksichtigung der Gruppe-Untergruppe-Beziehung (BÄRNIGHAUSEN-Stammbaum) zwischen den Raumgruppen $I\bar{4}3d$ (Nr. 220) und $Fdd2$ (Nr. 43).	57
Abbildung 5.4:	Ableitung eines Überstrukturmodells für $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ unter Berücksichtigung der Gruppe-Untergruppe-Beziehungen zwischen den Raumgruppen $I\bar{4}3d$ (Nr. 220) und $Fdd2$ (Nr. 43). Als Startwerte wurden die Atomkoordinaten von <i>Eulytin</i> ($\text{Bi}^{\text{III}}_4(\text{SiO}_4)_3$) verwendet.	58
Abbildung 5.5:	Vergleich des Pulverdiffraktogramms von $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ mit dem Strichdiagramm, das auf Grundlage des abgeleiteten Überstrukturmodells berechnet wurde.	59
Abbildung 5.6:	Kristallstruktur von $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$.	62
Abbildung 5.7:	Koordinationssphäre um Europium $[\text{EuO}_n]$ ($n = 6, 7, 8$) in $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$.	63
Abbildung 5.8:	Vergleich der Kristallstrukturen von $\text{Bi}^{\text{III}}_4(\text{SiO}_4)_3$ und $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (I).	64
Abbildung 5.9:	Vergleich der Kristallstrukturen von $\text{Bi}^{\text{III}}_4(\text{SiO}_4)_3$ und $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (II).	65
Abbildung 5.10:	Vergleich der Anordnungen der komplexen Anionen in den Kristallstrukturen von $\text{Bi}^{\text{III}}_4(\text{SiO}_4)_3$ und $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$.	66
Abbildung 5.11:	Verfeinerte Lagen $[(0,0,0)$, s.o.f. $\approx 0,875]$ der Sauerstoffatome O4 (\circ) in den flächenverknüpften $[(\text{O}4)\text{Eu}_6]$ -Polyedern entlang der kristallographischen c -Achse von Europium(II,III)-oxidphosphat " $\text{Eu}^{\text{II}}_{10-x}\text{Eu}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}$ " ($x \approx 1,5$).	69
Abbildung 5.12:	" $\text{Eu}^{\text{II}}_{10-x}\text{Eu}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}$ " ($x \approx 1,5$). Simulierte Precessionaufnahme der $h0l$ -Schicht.	69
Abbildung 5.13:	Kristallstruktur von " $\text{Eu}^{\text{II}}_{10-x}\text{Eu}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}$ " ($x \approx 1,5$).	71
Abbildung 5.14:	ORTEP-Darstellung der Koordinationssphäre um Europium $[\text{EuO}_n]$ ($n = 8, 9$) in " $\text{Eu}^{\text{II}}_{10-x}\text{Eu}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}$ " ($x \approx 1,5$).	72
Abbildung 6.1:	Pulverremissionsspektrum (NIR-, Vis-, UV-Bereich) von $\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$.	74
Abbildung 6.2:	Pulverremissionsspektren (NIR-, Vis-, UV-Bereich) von $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$, $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$.	75
Abbildung 6.3:	Pulverremissionsspektren (NIR-, Vis-, UV-Bereich) von (tt , ht)- $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{Eu}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$.	76
Abbildung 6.4:	Vergleich der Pulverremissionsspektren (NIR-, Vis-, UV-Bereich) von $\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$.	77
Abbildung 6.5:	Schematische Darstellung der Aufspaltung des elektronischen Grundterms 7F_J von Eu^{3+} aufgrund von Spin-Bahn-Kopplung und Ligandenfeldeinflüssen.	78

Abbildung 6.6:	Magnetische Messung $\{\mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{B}} = f(T)\}$ an $\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$.	79
Abbildung 6.7:	Magnetische Messungen $\{\mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{B}} = f(T)\}$ an $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$, $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ und $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$.	80
Abbildung 6.8:	Magnetische Messungen $\{\mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{B}} = f(T)\}$ an $(tt, ht)\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{Eu}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$.	81
Abbildung 6.9:	Magnetische Messungen $\{\mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{B}} = f(T)$ und $\chi^{-1} = f(T)\}$ an $\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$.	83
Abbildung 7.1:	<i>IP</i> -Guinieraufnahme des schwarzen Produkts, dass bei einem Experiment mit der Einwaage "Eu ^{II} _{2,5} Eu ^{III} OP ₂ " ($\mathcal{G} = 1000$ °C) erhalten wurde.	84
Abbildung 8.1:	Die quasi-ternären Systeme $\text{EuO}_{1,5} / \text{TiO}_2 / \text{PO}_{2,5}$ und $\text{EuO} / \text{TiO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ im Phasentetraeder $\text{Eu} / \text{Ti} / \text{P} / \text{O}$.	86
Abbildung 8.2:	Einwaagepunkte der Gleichgewichtsexperimente im System $\text{Eu} / \text{Ti} / \text{P} / \text{O}$.	87
Abbildung 8.3:	Gleichgewichtsphasen und deren Gleichgewichtsbeziehungen im quasi-ternären System $\text{EuO}_{1,5} / \text{TiO}_2 / \text{PO}_{2,5}$ bei $\mathcal{G} \approx 1100$ °C.	91
Abbildung 8.4:	Die Gleichgewichtsbeziehungen von $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ bei $\mathcal{G} \approx 1100$ °C.	94
Abbildung 8.5:	Gleichgewichtsbeziehungen von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ und „Phase X“ bei $\mathcal{G} \approx 1100$ °C.	95
Abbildung 8.6:	Gleichgewichtsbeziehungen von "Eu ^{II} ₁₃ Eu ^{III} ₂ Ti ^{IV} (PO ₄) ₁₂ " und $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ im Vierstoffsystem $\text{Eu} / \text{Ti} / \text{P} / \text{O}$ bei $\mathcal{G} \approx 1100$ °C.	96
Abbildung 8.7:	Gleichgewichtsbeziehungen zwischen $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ und Phasen aus dem System $\text{Eu} / \text{Ti} / \text{O}$ bei $\mathcal{G} \approx 1100$ °C.	99
Abbildung 9.1:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen der Phosphate $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$, "Eu ^{III} _{1/3} Ti ^{IV} ₂ (PO ₄) ₃ " und $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (Mitglieder der <i>NASICON</i> Strukturfamilie).	101
Abbildung 9.2:	Roter Beschlag $\{\text{P}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{P}(\text{s})\}$ in Kieselglasampulle nach Beendigung eines Experiments mit der Einwaage: "Eu ^{II} ₃ Ti ^{III} (PO ₄) ₃ ".	102
Abbildung 9.3:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen der Reaktionsprodukte, die bei Experimenten mit den Einwaagen "Eu ^{II} ₃ Ti ^{III} (PO ₄) ₃ ", "Eu ^{II} ₇ Ti ^{IV} (PO ₄) ₆ " und "Eu ^{II} _{7+3x} Eu ^{III} _x Ti ^{IV} (PO ₄) _{6+3x} " erhalten wurden.	103
Abbildung 9.4:	Ein Vergleich zwischen dem Pulverdiffraktogramm von „Phase X“ und dem simulierten Strichdiagramm von "EuTi ₄ (PO ₄) ₆ " {nach Ti ^{III} ₄ [Si ₂ O(PO ₄) ₆] mit angepassten Gitterparametern}.	104
Abbildung 10.1:	Ein plättchenförmiger Kristall von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ an einer Quarzglasfadenspitze.	105
Abbildung 10.2:	Kristallstruktur von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (<i>NASICON</i> -Strukturfamilie).	108
Abbildung 10.3:	Kristallstruktur von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$. ORTEP-Darstellung der Koordinationssphäre um Europium $\{[\text{Eu}1\text{O}_6]$ und $[\text{Eu}2\text{O}_6]\}$ und Titan $\{[\text{Ti}1\text{O}_6]$ und $[\text{Ti}2\text{O}_6]\}$.	109
Abbildung 10.4:	Vergleich der Kristallstrukturen von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Pb}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ und $\text{La}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$.	109
Abbildung 10.5:	Ein Kristall von "Eu ^{II} ₁₃ Eu ^{III} ₂ Ti ^{IV} (PO ₄) ₁₂ " (<i>Eulytin</i> -Strukturfamilie) an einer Quarzglasfadenspitze.	111
Abbildung 10.6:	Kristallstruktur von "Eu ^{II} ₁₃ Eu ^{III} ₂ Ti ^{IV} (PO ₄) ₁₂ ".	114
Abbildung 10.7:	Kristallstruktur von "Eu ^{II} ₁₃ Eu ^{III} ₂ Ti ^{IV} (PO ₄) ₁₂ ". Koordinationssphäre um Eu1 und Ti1 im Kugel-Stab-Modell $[\text{M}(\text{O}1)_6(\text{O}2)_6]$ sowie ORTEP-Darstellung der $[\text{M}(\text{O}1)_6]$ - und $[\text{M}(\text{O}2)_6]$ -Oktaeder.	115
Abbildung 11.1:	Pulverremissionsspektrum (NIR-, Vis -Bereich) einer guinierreinen Probe von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$.	118
Abbildung 11.2:	Pulverremissionsspektrum (NIR-, Vis -Bereich) einer Probe von $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$.	118

Abbildung 11.3:	Pulveremissionsspektrum (NIR-, Vis -Bereich) einer guinierreinen Probe von "Eu ^{III} ₁₃ Eu ^{III} ₂ Ti ^{IV} (PO ₄) ₁₂ ".	119
Abbildung 11.4:	Magnetische Messungen { $\mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{B}} = f(T)$ } an den quarternären Phosphaten Eu ^{II} _{1/2} Ti ^V ₂ (PO ₄) ₃ und Eu ^{II} Ti ^{III} Ti ^{IV} (PO ₄) ₃ .	120
Abbildung 11.5:	Magnetische Messung { $\mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{B}} = f(T)$ } an "Eu ^{III} ₁₃ Eu ^{III} ₂ Ti ^{IV} (PO ₄) ₁₂ ".	122
Abbildung 12.1:	Sauerstoffkoexistenzdrücke bei T = 1000 K für ausgewählte binäre Systeme Metall / Sauerstoff im Vergleich zum System Phosphor / Sauerstoff.	123
Abbildung 12.2:	Schematische Darstellung der Lage von Phosphaten mit <i>Eulytin</i> - bzw. <i>Whitlockit</i> -Struktur in Vierstoffsystemen Eu / M / P / O.	124
Abbildung 12.3:	Kristallstruktur von Sr ^{II} ₁₈ Fe ^{III} ₃ (PO ₄) ₁₄ (<i>Whitlockit</i> -Strukturfamilie) und ORTEP-Darstellung der Koordinationssphäre um Strontium und Eisen.	125
Abbildung 12.4:	Kristallstruktur von β -Ca ^{II} ₃ (PO ₄) ₂ (<i>Whitlockit</i>) und ORTEP-Darstellung der Koordinationssphäre um Calcium.	126
Abbildung 12.5:	Einwaagepunkte bei den durchgeführten Experimenten zur Untersuchung des Redoxverhaltens von Eu ^{III} PO ₄ gegenüber Übergangsmetallen.	127
Abbildung 12.6:	Gleichgewichtsbeziehungen von "Eu ^{III} ₁₃ Eu ^{III} ₂ M ^{IV} (PO ₄) ₁₂ " (mit M: Zr, Hf) im Vierstoffsystem Eu / M / P / O bei $\rho \approx 1100$ °C.	132
Abbildung 12.7:	Gleichgewichtsbeziehungen von "Eu ^{III} ₁₂ Eu ^{III} ₃ V ^{III} (PO ₄) ₁₂ " im Vierstoffsystem Eu / V / P / O bei $\rho \approx 1100$ °C.	133
Abbildung 12.8:	Gleichgewichtsbeziehungen von Eu ^{III} PO ₄ im Vierstoffsystem Eu / Nb / P / O bei $\rho \approx 1100$ °C.	134
Abbildung 12.9:	Gleichgewichtsbeziehungen von "Eu ^{III} ₁₄ Eu ^{III} Ta ^V (PO ₄) ₁₂ " und Eu ^{III} PO ₄ im Vierstoffsystem Eu / Ta / P / O bei $\rho \approx 1100$ °C.	135
Abbildung 12.10:	Gleichgewichtsbeziehungen von "Eu ^{III} ₁₁ Eu ^{III} ₄ Cr ^{II} (PO ₄) ₁₂ " (<i>Eulytin</i> -Strukturfamilie) und "Eu ^{III} ₁₈ Cr ^{III} ₃ (PO ₄) ₁₄ " (<i>Whitlockit</i> -Strukturfamilie) im Vierstoffsystem Eu / Cr / P / O bei $\rho \approx 1100$ °C.	137
Abbildung 12.11:	Gleichgewichtsbeziehungen von Eu ^{III} PO ₄ und Eu ^{III} ₃ Eu ^{III} (PO ₄) ₃ in Vierstoffsystemen Eu / M / P / O (M: W, Mo) bei $\rho \approx 1100$ °C.	138
Abbildung 12.12:	Gleichgewichtsbeziehungen von "Eu ^{III} ₁₈ Mn ^{III} ₃ (PO ₄) ₁₄ " (<i>Whitlockit</i> -Strukturfamilie) und "Eu ^{III} Mn ^{II} ₂ (PO ₄) ₂ "(s) („unbekannte Phase“) im Vierstoffsystem Eu / Mn / P / O bei $\rho \approx 1100$ °C.	140
Abbildung 12.13:	Gleichgewichtsbeziehungen von Eu ^{III} PO ₄ und Eu ^{III} ₃ Eu ^{III} (PO ₄) ₃ im Vierstoffsystem Eu / Fe / P / O bei $\rho \approx 1100$ °C.	141
Abbildung 12.14:	Gleichgewichtsbeziehungen von Eu ^{III} PO ₄ und Eu ^{III} ₃ Eu ^{III} (PO ₄) ₃ im Vierstoffsystem Eu / Cu / P / O bei $\rho \approx 1100$ °C.	143
Abbildung 12.15:	Gleichgewichtsbeziehungen von Eu ^{III} PO ₄ im Vierstoffsystem Eu / Zn / P / O bei $\rho \approx 1100$ °C.	144
Abbildung 12.16:	Gleichgewichtsbeziehungen von Eu ^{III} PO ₄ und Eu ^{III} ₃ Eu ^{III} (PO ₄) ₃ im System Eu / Cd / P / O bei $\rho \approx 1100$ °C.	145
Abbildung 13.1:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen der Phosphate Eu ^{III} ₁₈ M ^{III} ₃ (PO ₄) ₁₄ (M: Cr, Mn). Zur Berechnung der Strichdiagramme diente das Strukturmodell von Sr ^{II} ₁₈ Fe ^{III} ₃ (PO ₄) ₁₄ (<i>Whitlockit</i> -Strukturfamilie) mit angepassten Gitterparametern verwendet.	147
Abbildung 14.1:	Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Untersuchungen zum Redoxverhalten von Eu ^{III} PO ₄ gegenüber Übergangsmetallen.	151
Abbildung 15.1:	Schematische Darstellung der Festkörperreaktion zwischen Eu ^{III} PO ₄ und Eu ^{III} ₃ (PO ₄) ₂ .	152

Abbildung 15.2:	Schematische Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten hydraulischen Presse und der achteiligen Pressform.	153
Abbildung 15.3:	Schematische Darstellung der multifunktionellen Vakuumapparatur zum Ausheizen von Halbampullen und zur Herstellung von evakuierten Ampullen.	155
Abbildung 15.4:	Schematische Darstellung des chemischen Gasphasentransports (oben: endothermer Transport, unterer Teil: exothermer Transport) in einem Zweizonenrohröfen.	156
Abbildung 15.5:	Schematische Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Öfen.	157
Abbildung 15.6:	Der Aufbau des im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Reduktionsofens.	158
Abbildung 16.1:	Schematische Darstellung der Bragg'schen Reflexionsbedingung.	159
Abbildung 16.2:	Schematische Darstellung des Strahlengangs in einer GUINIER-Kamera.	161
Abbildung 16.3:	Schematische Darstellung eines κ -CCD-Diffraktometers samt des Strahlengangs.	162
Abbildung 16.4:	Schematische Darstellung des Aufbaus eines PPMS Vibration-Sample Magnetometers.	166
Abbildung 16.5:	Schematische Darstellung des Aufbaus eines Diffusreflexionsphotometers.	167
Abbildung A1:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 1 bis Nr. 3 im ternären System Eu / P / O.	175
Abbildung A2:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 4 bis Nr. 6 im ternären System Eu / P / O.	176
Abbildung A3:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 7 bis Nr. 9 im ternären System Eu / P / O.	177
Abbildung A4:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 9-II bis Nr. 11 im ternären System Eu / P / O.	178
Abbildung A5:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 12 bis Nr. 14 im ternären System Eu / P / O.	179
Abbildung A6:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 15 bis Nr. 17 im ternären System Eu / P / O.	180
Abbildung A7:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 18 bis Nr. 20 im ternären System Eu / P / O.	181
Abbildung A8:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 21 bis Nr. 23 im ternären System Eu / P / O.	182
Abbildung A9:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 1 bis Nr. 3 im quaternären System Eu / Ti / P / O.	183
Abbildung A10:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 4 bis Nr. 6 im quaternären System Eu / Ti / P / O.	184
Abbildung A11:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 7 bis Nr. 9 im quaternären System Eu / Ti / P / O.	185
Abbildung A12:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 10 bis Nr. 12 im quaternären System Eu / Ti / P / O.	186
Abbildung A13:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 13, Nr. 14 und Nr. 15.3 im quaternären System Eu / Ti / P / O.	187
Abbildung A14:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 16 bis Nr. 18 im quaternären System Eu / Ti / P / O.	188
Abbildung A15:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 19 und Nr. 20 im quaternären System Eu / Ti / P / O.	189

Abbildung A16:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 21.1 und Nr. 21.2 im quarternären System Eu / Ti / P / O.	190
Abbildung A17:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen zu den Experimenten aus Tab. 12.1 (Nr. 2, Nr. 4, Nr. 5).	191
Abbildung A18:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen zu den Experimenten aus Tab. 12.1 (Nr. 6, Nr. 8, Nr. 9).	192
Abbildung A19:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen zu den Experimenten aus Tab. 12.1 (Nr. 10 bis Nr. 12).	193
Abbildung A20:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen zu den Experimenten aus Tab. 12.1 (Nr. 13 bis Nr. 15).	194
Abbildung A21:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen zu den Experimenten aus Tab. 12.1 (Nr. 16, Nr. 17, Nr. 19).	195
Abbildung A22:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen zu den Experimenten aus Tab. 12.1 (Nr. 20 und Nr. 21).	196
Abbildung A23:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen zu den Experimenten aus Tab. 12.1 (Nr. 22 bis Nr. 24).	197
Abbildung A24:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen zu den Experimenten aus Tab. 12.1 (Nr. 26 bis Nr. 28).	198
Abbildung A25:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen zu den Experimenten aus Tab. 12.1 (Nr. 29 bis Nr. 31).	199
Abbildung A26:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen zu den Experimenten aus Tab. 12.1 (Nr. 32 bis Nr. 34).	200
Abbildung A27:	<i>IP</i> -Guinieraufnahmen zu den Experimenten aus Tab. 12.1 (Nr. 35 und Nr. 36).	201
Abbildung A28:	Orientierungs- und Überlagerungsmatrizen der Einzelkomponenten des pseudo-merohedriscen Vierlingskristalls von $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$	202

17.1 Pulverdiffraktogramme

17.1.1 Pulverdiffraktogramme zu Gleichgewichtsuntersuchungen im System Eu / P / O

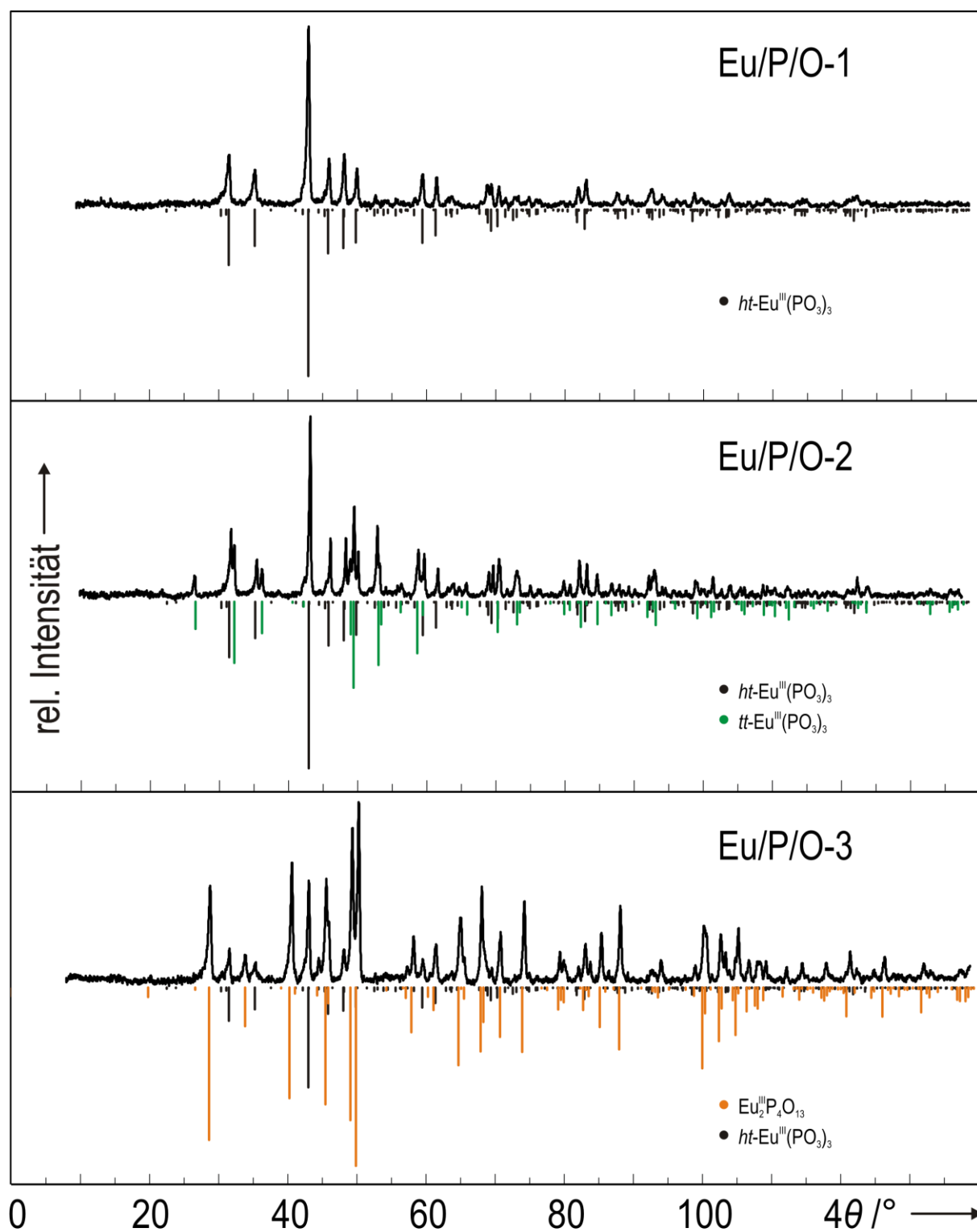


Abbildung A1: *IP*-Guinieraufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha_1$) zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 1 bis Nr. 3 im ternären System Eu / P / O. Die experimentellen Daten sind in Tab. 2.1 (s. Abschn. 2.1) zusammengefasst. Die Strichdiagramme von tt - und ht - $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ wurden auf Grundlage der Kristallstrukturverfeinerungen in dieser Arbeit simuliert (ht : Einkristallstrukturanalyse, tt : RIETVELD-Methode). Das Strichdiagramm von $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ wurde ebenfalls auf Grundlage der Kristallstrukturverfeinerung (RIETVELD-Methode) in dieser Arbeit simuliert.

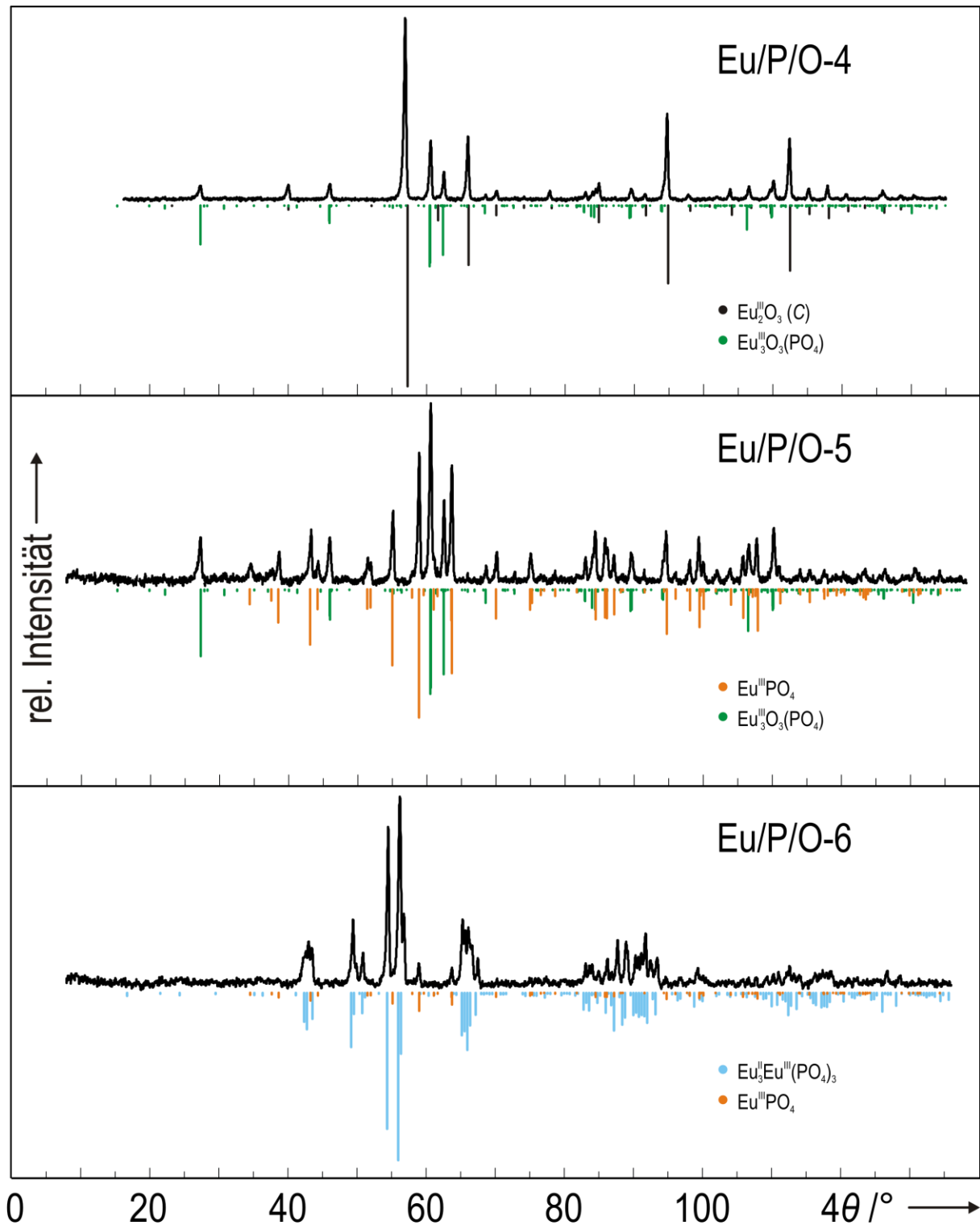


Abbildung A2: IP-Guinieraufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha_1$) zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 4 bis Nr. 6 im ternären System $\text{Eu} / \text{P} / \text{O}$. Die experimentellen Daten sind in Tab. 2.1 (s. Abschn. 2.1) zusammengefasst. Die Strichdiagramme von $\text{Eu}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ und $\text{Eu}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ wurden auf Grundlage der Kristallstrukturverfeinerungen in dieser Arbeit simuliert. Das Strichdiagramm von Eu_2O_3 (C-Typ) wurde nach ZACHARIASEN ^[234] simuliert und von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ nach MULLICA *et al.* ^[20].

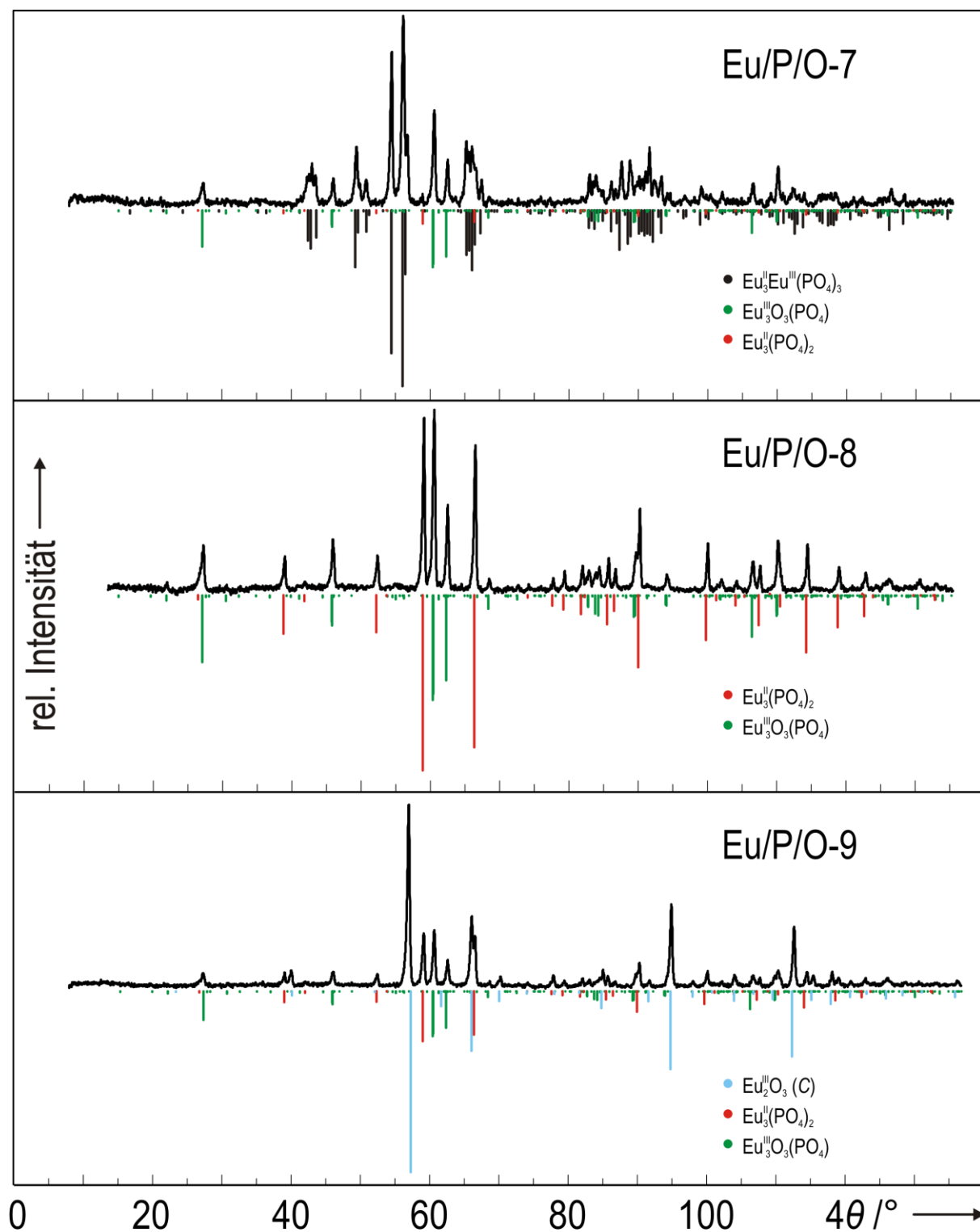


Abbildung A3: IP-Guinieraufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha_1$) zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 7 bis Nr. 9 im ternären System Eu / P / O. Die experimentellen Daten sind in Tab. 2.1 (s. Abschn. 2.1) zusammengefasst. Die Strichdiagramme von $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ und $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ wurden auf Grundlage der Kristallstrukturverfeinerungen in dieser Arbeit simuliert. Das Strichdiagramm von $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ (C-Typ) wurde nach ZACHARIASEN ^[234] simuliert und von $\text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2$ nach $\text{Sr}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2$ ^[85] mit angepassten Gitterparametern (s. Tab. 5.7).

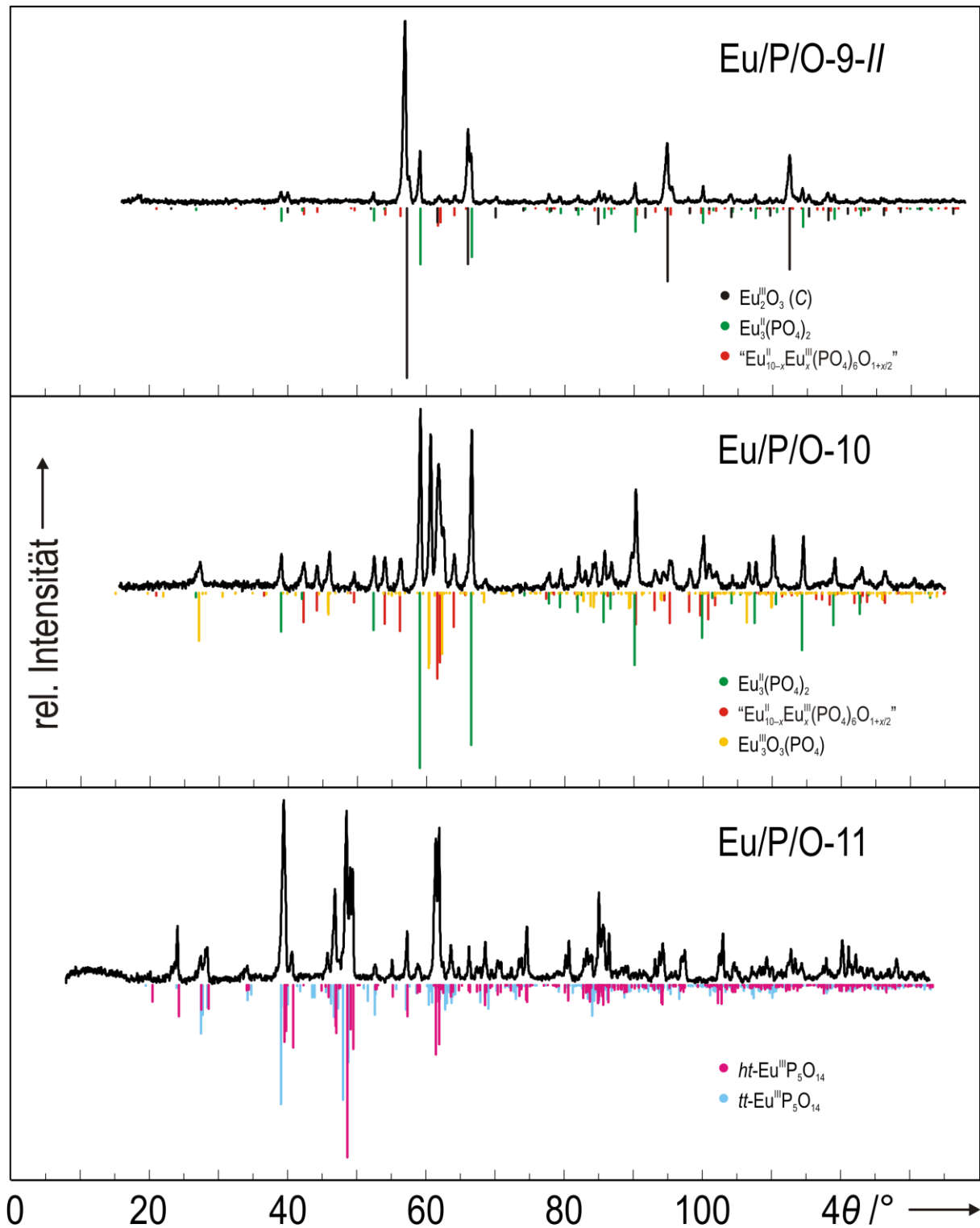


Abbildung A4: IP-Guinieraufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha_1$) zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 9-II bis Nr. 11 im ternären System Eu / P / O. Die experimentellen Daten sind in Tab. 2.1 (s. Abschn. 2.1) zusammengefasst. Die Strichdiagramme von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{O}_3(\text{PO}_4)$, $ht\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ und " $\text{Eu}_{10-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}$ " ($x \approx 1,5$) wurden auf Grundlage der Kristallstrukturverfeinerungen in dieser Arbeit simuliert. Das Strichdiagramm von $tt\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ basiert auf einer Kristallstrukturverfeinerung aus Pulverdaten {RIETVELD-Methode (diese Arbeit)}. Das Strichdiagramm von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{O}_3$ (C-Typ) wurde nach ZACHARIASEN [234] simuliert und von $\text{Eu}_3(\text{PO}_4)_2$ nach $\text{Sr}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2$ [85] mit angepassten Gitterparametern (s. Tab. 5.7).

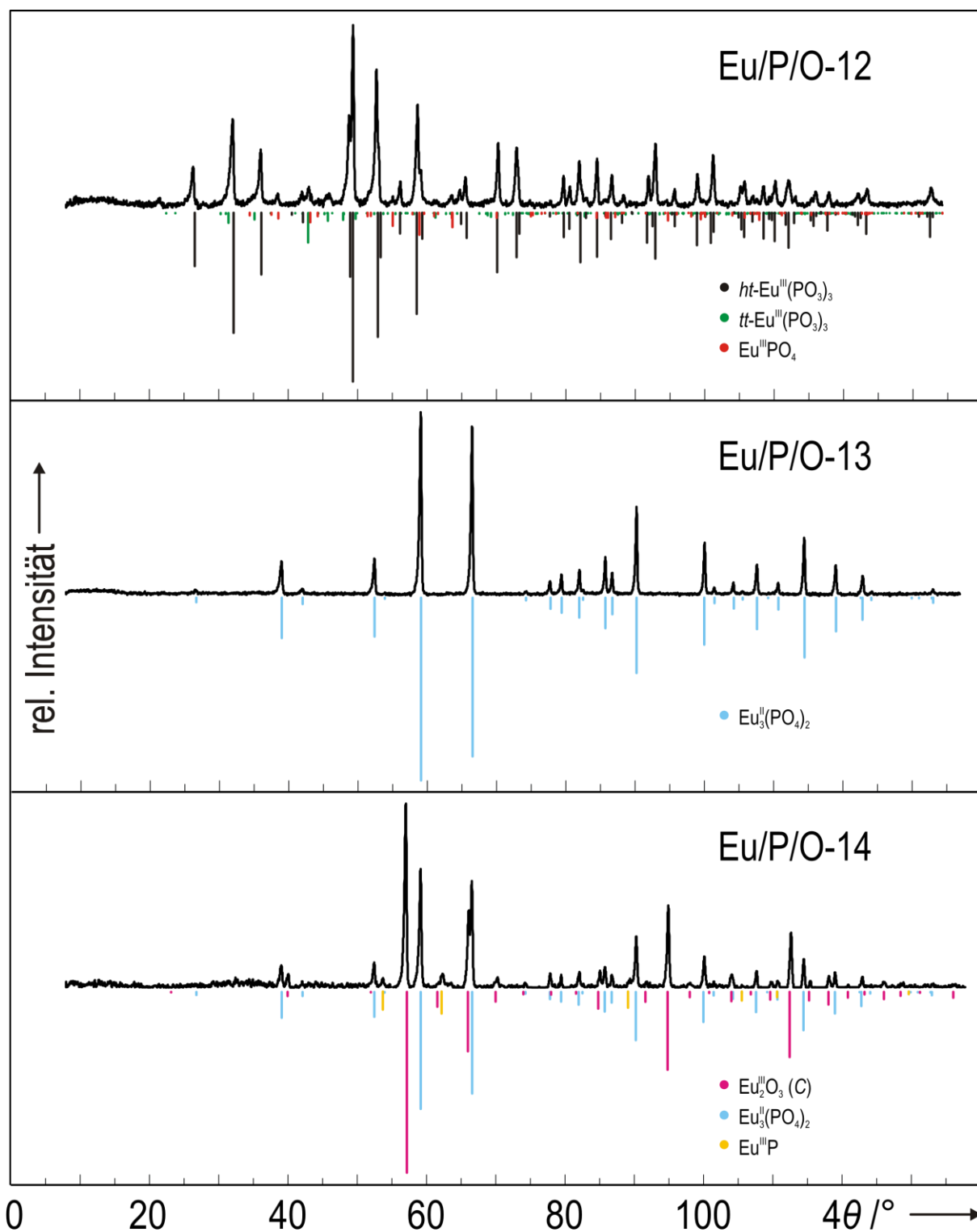


Abbildung A5: *IP*-Guinieraufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha_1$) zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 12 bis Nr. 14 im ternären System $\text{Eu} / \text{P} / \text{O}$. Die experimentellen Daten sind in Tab. 2.1 (s. Abschn. 2.1) zusammengefasst. Die Strichdiagramme von *tt*- und *ht*- $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ wurden auf Grundlage der Kristallstrukturverfeinerungen in dieser Arbeit simuliert (*ht*: Einkristallstrukturanalyse, *tt*: RIETVELD-Methode). Das Strichdiagramm von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{P}$ wurde nach BRUZZONE *et al.* [244] simuliert, von $\text{Eu}_3^{\text{II}}(\text{PO}_4)_2$ nach $\text{Sr}_3^{\text{II}}(\text{PO}_4)_2$ [85] mit angepassten Gitterparametern (s. Tab. 5.7), von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ nach MULLICA *et al.* [20] und von $\text{Eu}_2^{\text{II}}\text{O}_3$ (C-Typ) nach ZACHARIASEN. [234]

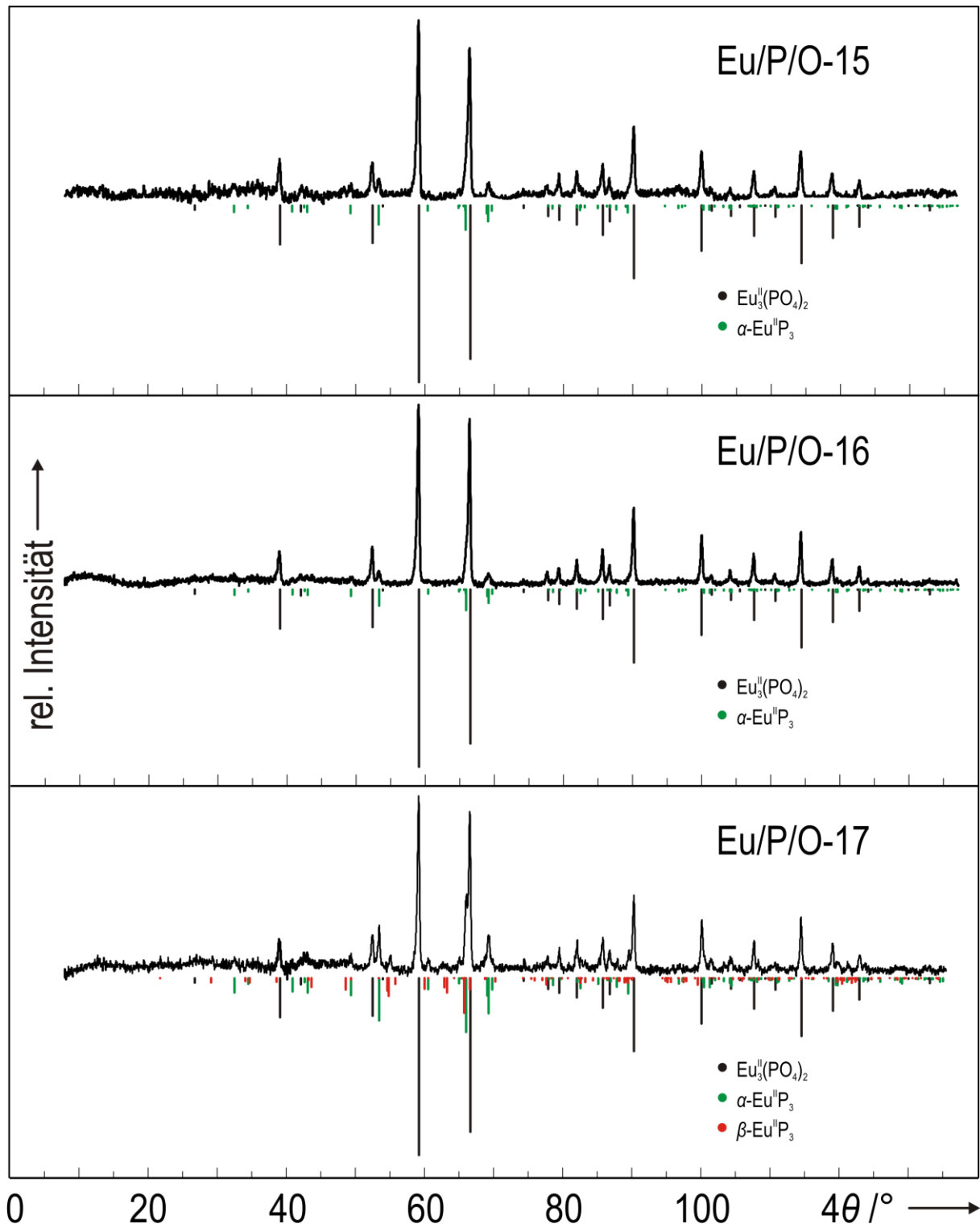


Abbildung A6: IP -Guinieraufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha_1$) zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 15 bis Nr. 17 im ternären System $\text{Eu} / \text{P} / \text{O}$. Die experimentellen Daten sind in Tab. 2.1 (s. Abschn. 2.1) zusammengefasst. Das Strichdiagramm von $\alpha\text{-Eu}^{III}\text{P}_3$ wurde nach WITTMANN *et al.* [249] simuliert, von $\beta\text{-Eu}^{III}\text{P}_3$ nach CHATTOPADHYAY *et al.* [251] und von $\text{Eu}^{III}(\text{PO}_4)_2$ nach $\text{Sr}^{III}(\text{PO}_4)_2$ [85] mit angepassten Gitterparametern (s. Tab. 5.7).

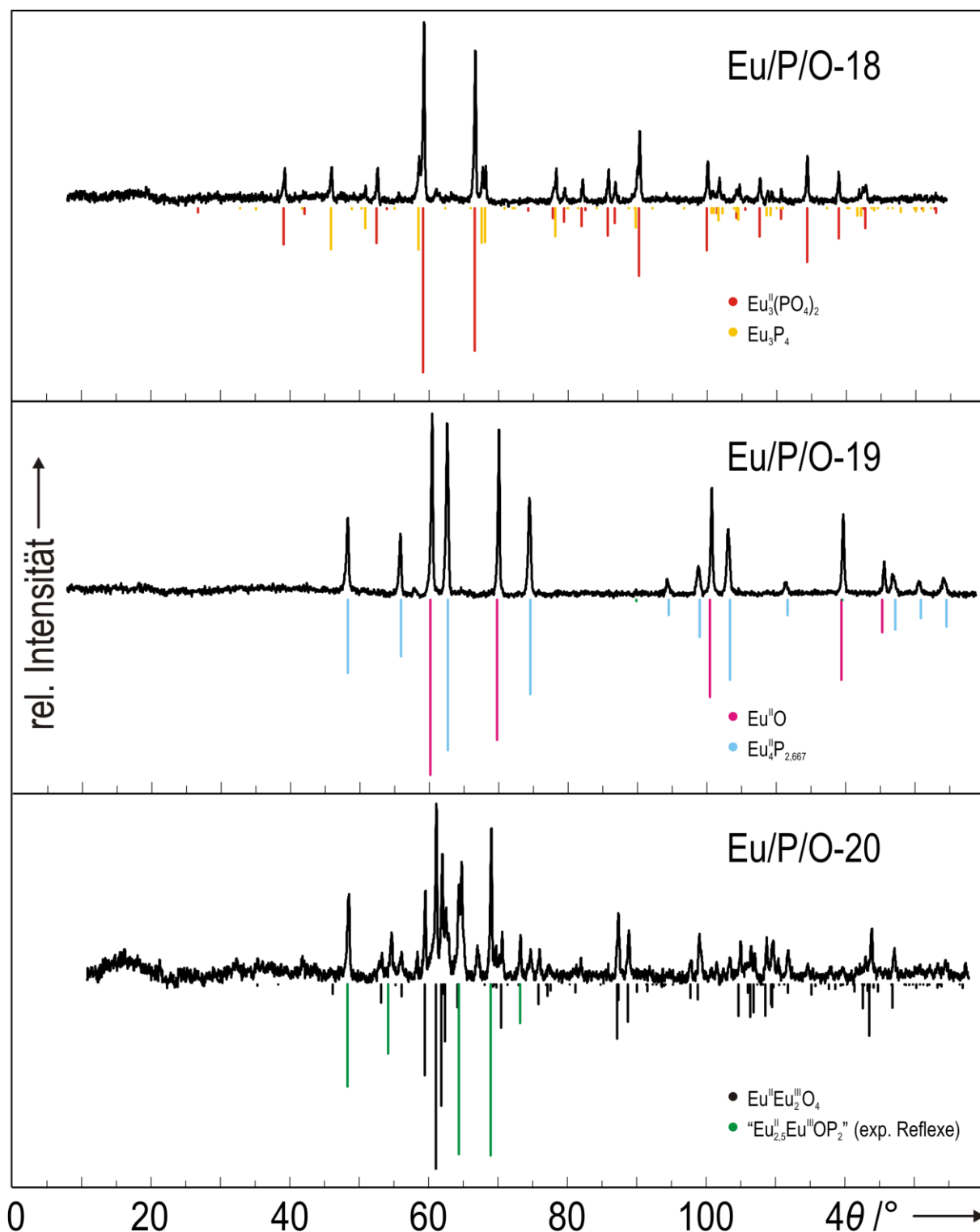


Abbildung A7: *IP*-Guinieraufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha_1$) zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 18 bis Nr. 20 im ternären System $\text{Eu} / \text{P} / \text{O}$. Die experimentellen Daten sind in Tab. 2.1 (s. Abschn. 2.1) zusammengefasst. Das Strichdiagramm von Eu_3P_4 wurde nach WITTMANN *et al.* [249] simuliert, von $\text{Eu}_4\text{P}_{2,667}$ nach HULLIGER *et al.* [242] von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{O}$ nach CUNNINGHAM, [227] von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Eu}^{\text{III}}\text{O}_4$ nach RAU [229] und von $\text{Eu}_3(\text{PO}_4)_2$ nach $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ [85] mit angepassten Gitterparametern (s. Tab. 5.7). Das Europium(II,III)-oxidphosphid $\text{Eu}_{2,5}\text{Eu}^{\text{III}}\text{OP}_2$ $\{\text{Eu}_{4-x}\text{Eu}^{\text{III}}_{2x/3}\text{OP}_2\}$ ($x \approx 1,5$) konnte anhand von fünf charakteristischen Reflexen identifiziert werden. Es handelt sich um ein experimentelles Strichdiagramm im Winkelbereich $48^\circ < 2\theta < 73^\circ$ (diese Arbeit).

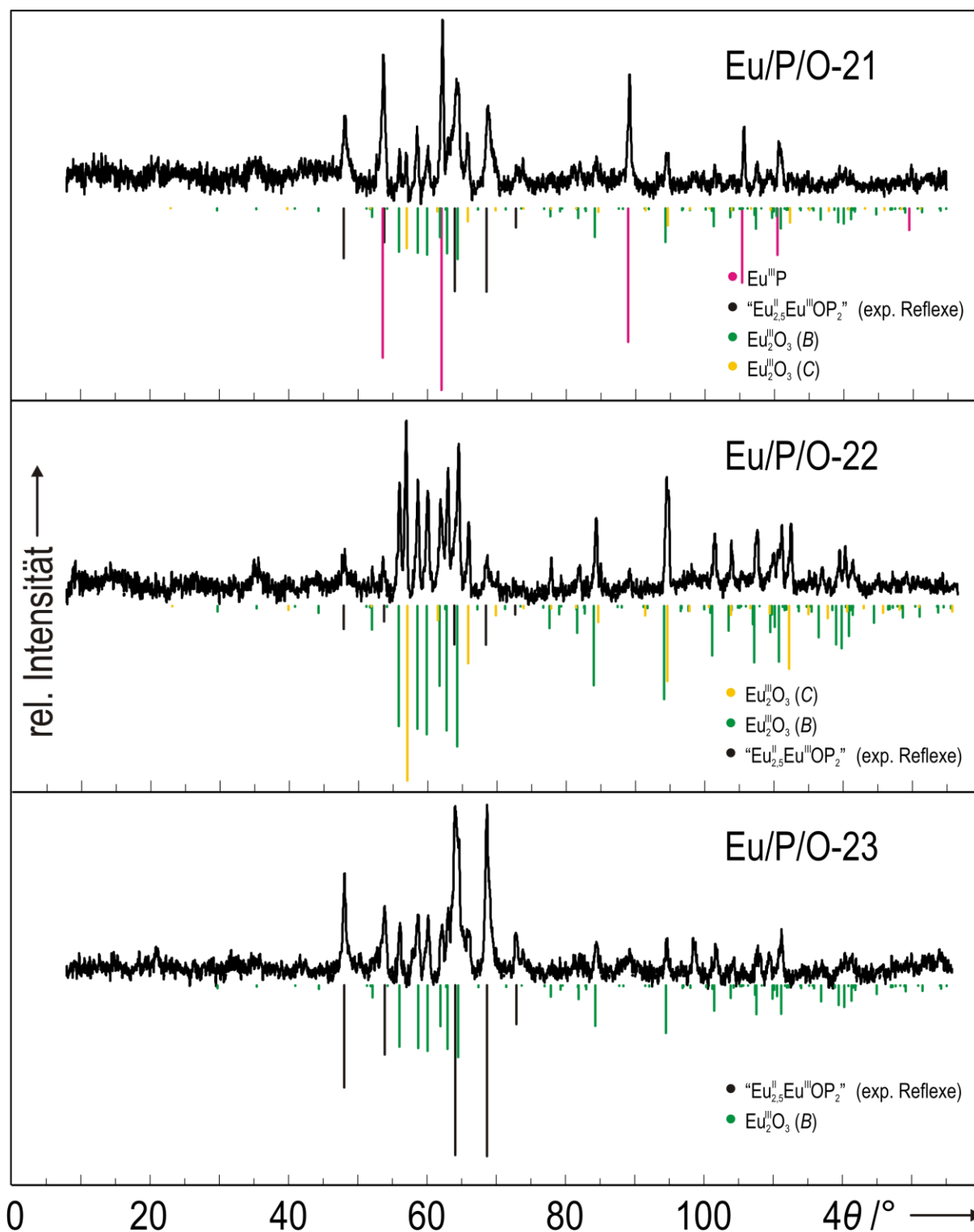


Abbildung A8: *IP*-Guinieraufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha_1$) zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 21 bis Nr. 23 im ternären System $\text{Eu} / \text{P} / \text{O}$. Die experimentellen Daten sind in Tab. 2.1 (s. Abschn. 2.1) zusammengefasst. Das Strichdiagramm von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{P}$ wurde nach BRUZZONE *et al.* [244] simuliert, von $\text{Eu}_2^{\text{III}}\text{O}_3$ nach YAKEL *et al.* [237] (B-Typ) und ZACHARIASEN [234] (C-Typ). Das Europium(II,III)-oxidphosphid " $\text{Eu}_{2,5}^{\text{II,III}}\text{Eu}^{\text{III}}\text{OP}_2$ " {" $\text{Eu}_{4-x}^{\text{II,III}}\text{Eu}_{2x/3}^{\text{III}}\text{OP}_2$ " ($x \approx 1,5$)} konnte anhand von fünf charakteristischen Reflexen identifiziert werden. Es handelt sich um ein experimentelles Strichdiagramm im Winkelbereich $48^\circ < 4\theta < 73^\circ$ (diese Arbeit).

17.1.2 Pulverdiffraktogramme zu Gleichgewichtsuntersuchungen im System Eu / Ti / P / O

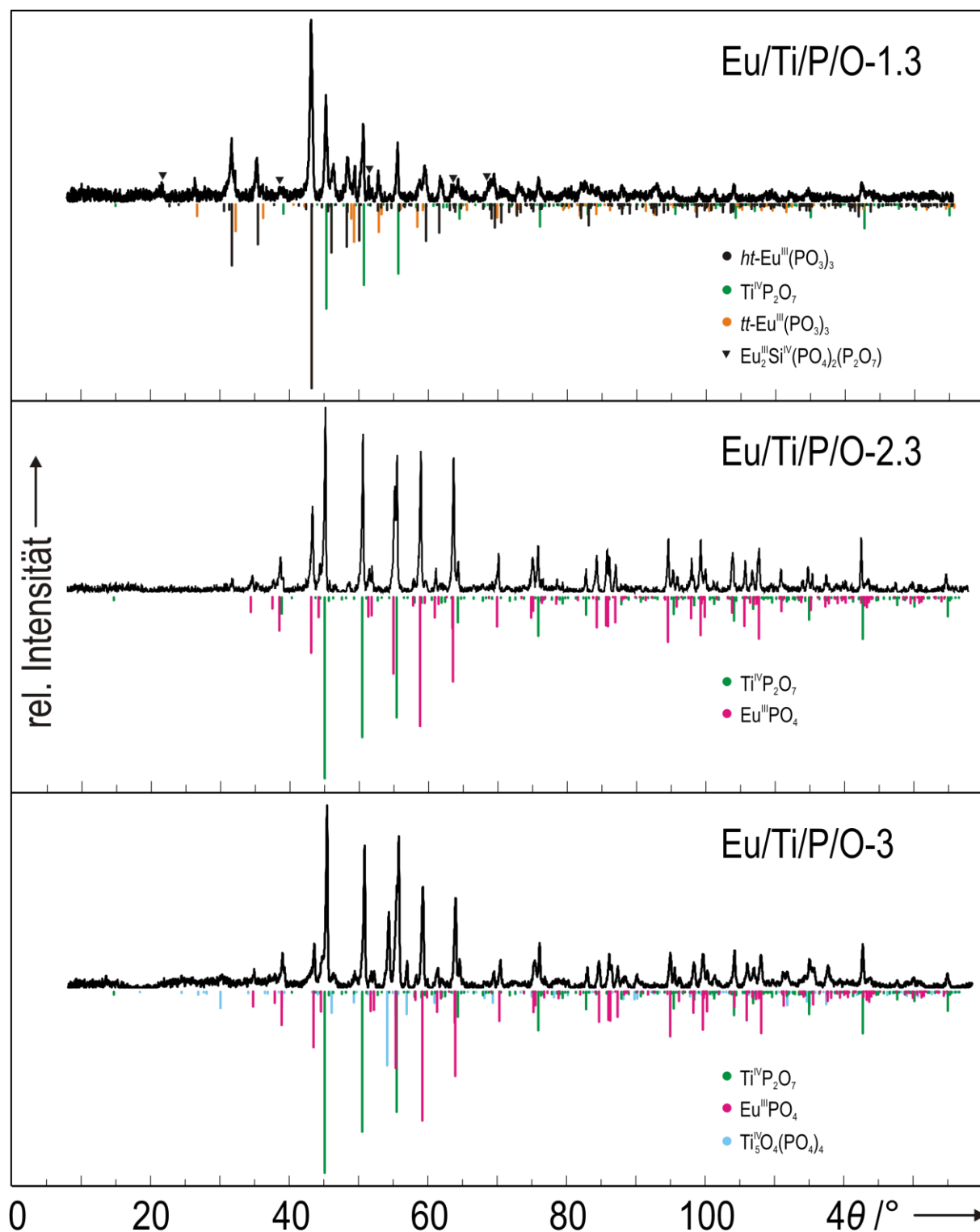


Abbildung A9: IP -Guinieraufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha_1$) zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 1 bis Nr. 3 im quarternären System Eu / Ti / P / O. Die experimentellen Daten sind in Tab. 8.1 und 8.2 (s. Abschn. 8.1) zusammengefasst. Die Strichdiagramme von tt - und ht - $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ wurden auf Grundlage der Kristallstrukturverfeinerungen in dieser Arbeit simuliert (ht : Einkristallstrukturanalyse, tt : RIETVELD-Methode). Das Strichdiagramm von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ wurde nach MULLICA *et al.* [20] simuliert, von $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ nach REINAUER *et al.* [407] und von $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ nach VIDAL-ABARCA *et al.* [415]. Das Auftreten von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{Si}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (▼) bei Exp. Nr. 1.3 ist auf die Verwendung einer Quarzglasampulle als Reaktionsbehälter zurückzuführen („Ampullenangriff“).

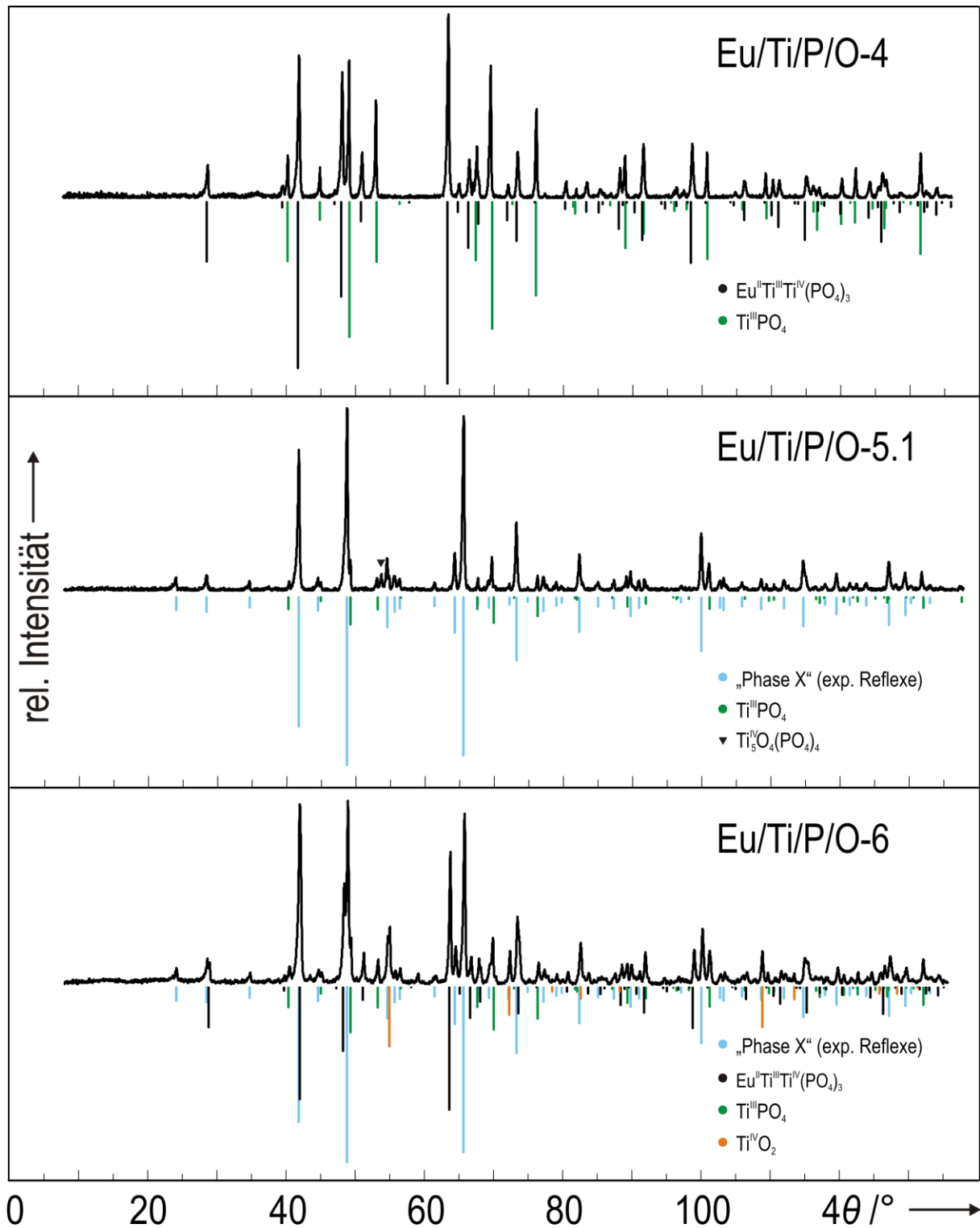


Abbildung A10: *IP*-Guinieraufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha_1$) zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 4 bis Nr. 6 im quarternären System $\text{Eu} / \text{Ti} / \text{P} / \text{O}$. Die experimentellen Daten sind in Tab. 8.1 (s. Abschn. 8.1) zusammengefasst. Das Strichdiagramm von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ wurde auf Grundlage der Kristallstrukturverfeinerung in dieser Arbeit simuliert, von $\text{Ti}^{\text{III}}\text{PO}_4$ nach GLAUM *et al.* [411] und von $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_2$ (*Rutil*) nach HENDERSON *et al.* [289].

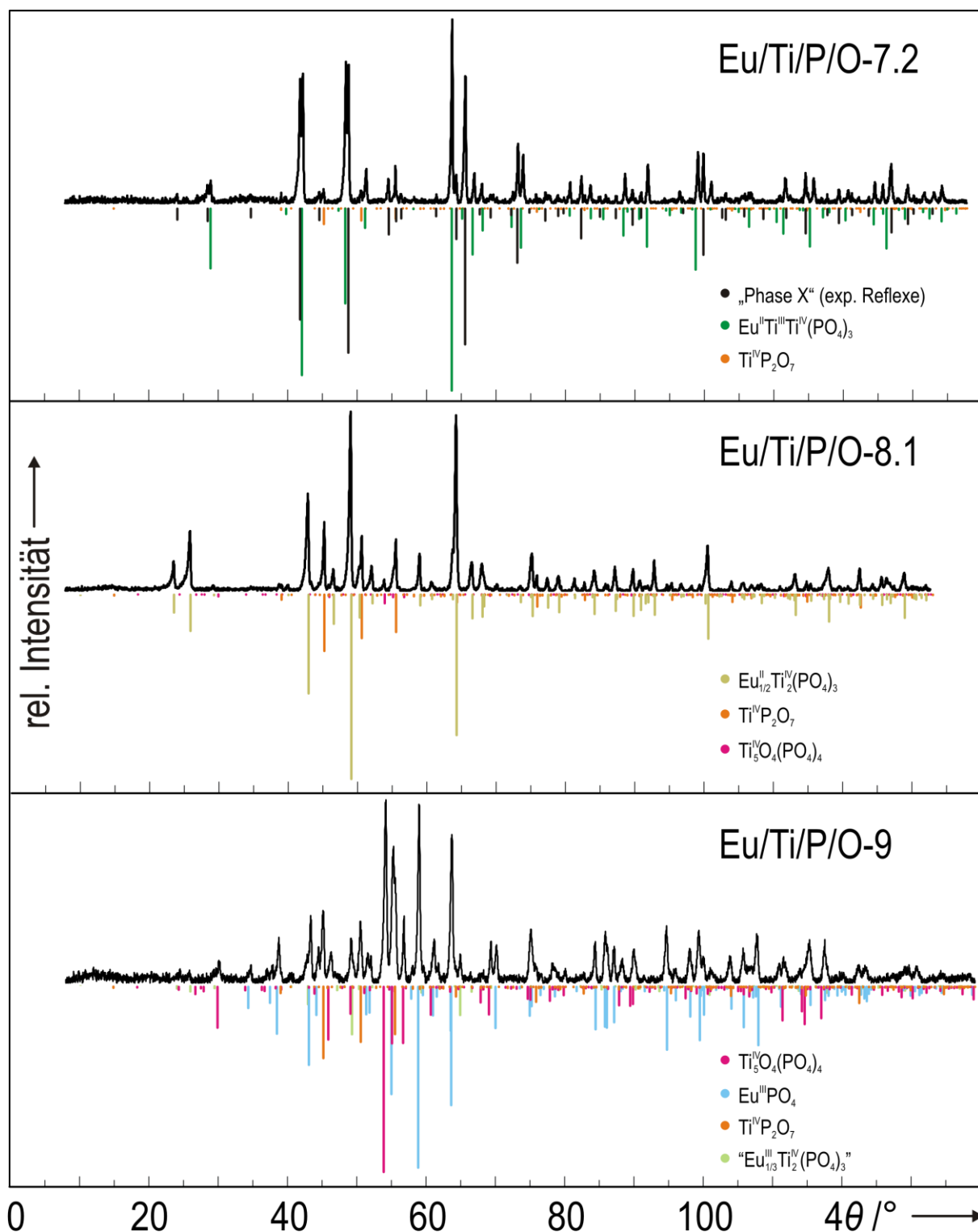


Abbildung A11: *IP*-Guinieraufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha_1$) zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 7 bis Nr. 9 im quarternären System $\text{Eu} / \text{Ti} / \text{P} / \text{O}$. Die experimentellen Daten sind in Tab. 8.1 und 8.2 (s. Abschn. 8.1) zusammengefasst. Das Strichdiagramm von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ wurde auf Grundlage der Kristallstrukturverfeinerung in dieser Arbeit simuliert. Das Strichdiagramm von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ wurde nach MULLICA *et al.* [20] simuliert, von $\text{Ti}^{\text{V}}\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ nach REINAUER *et al.*, [407] von $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ nach VIDAL-ABARCA *et al.*, [415] von $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ nach $\text{Pb}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ [429] mit angepassten Gitterparametern (s. Tab. 10.8) und von $\text{Eu}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ nach $\text{La}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ [443] mit angepassten Gitterparametern (s. Tab. 10.8).

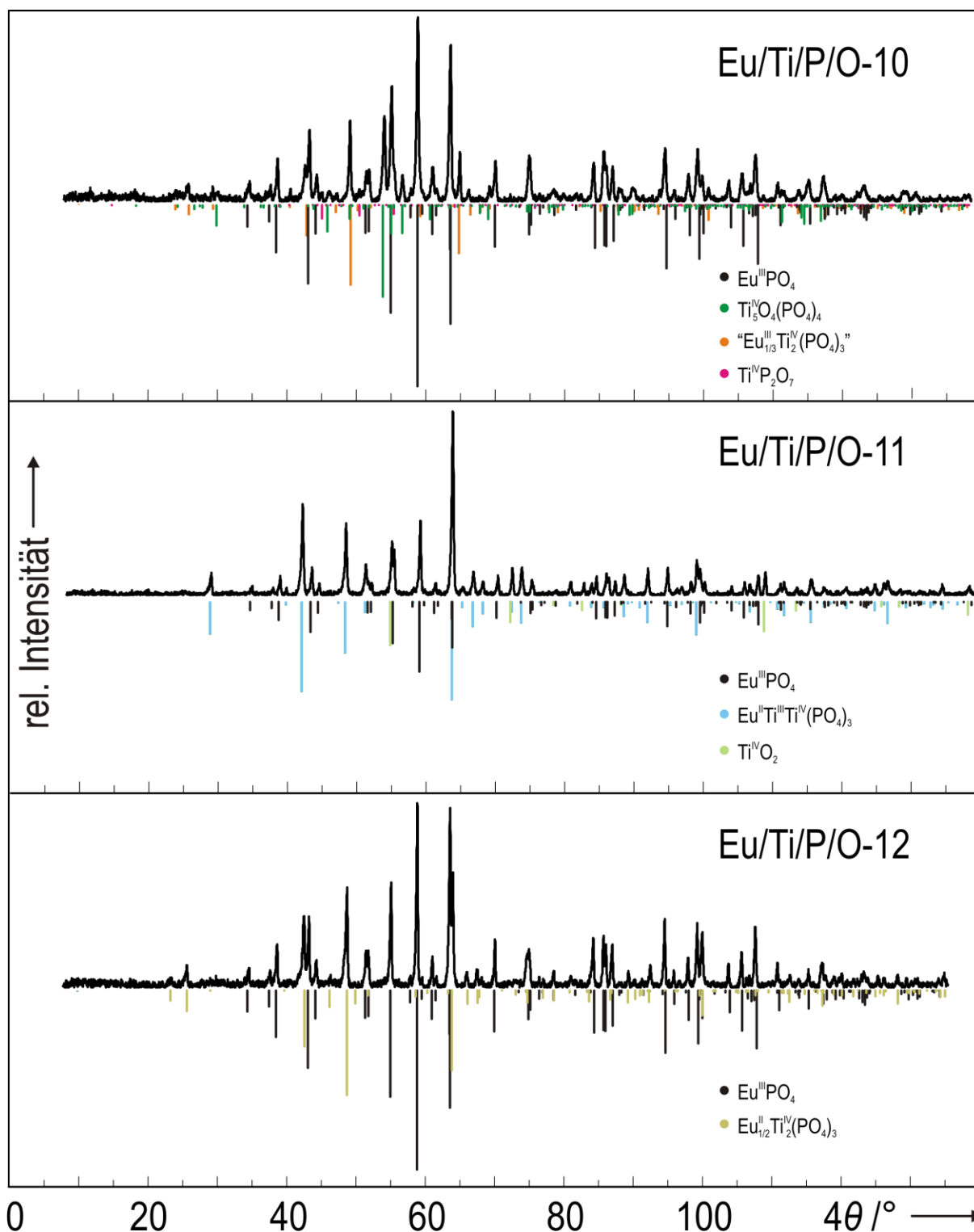


Abbildung A12: *IP*-Guinieraufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha_1$) zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 10 bis Nr. 12 im quarternären System $\text{Eu} / \text{Ti} / \text{P} / \text{O}$. Die experimentellen Daten sind in Tab. 8.1 und 8.2 (s. Abschn. 8.1) zusammengefasst. Das Strichdiagramm von $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{III}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ wurde auf Grundlage der Kristallstrukturverfeinerung in dieser Arbeit simuliert, von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ nach MULLICA *et al.*,^[20] von $\text{Ti}^{\text{IV}}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$ nach REINAUER *et al.*,^[407] von $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ nach VIDAL-ABARCA *et al.*,^[415] von $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_2$ (*Rutil*) nach HENDERSON *et al.*,^[289] von $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ nach $\text{Pb}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[429] mit angepassten Gitterparametern (s. Tab. 10.8) und von " $\text{Eu}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ " nach $\text{La}^{\text{III}}_{1/3}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[443] mit angepassten Gitterparametern (s. Tab. 10.8).

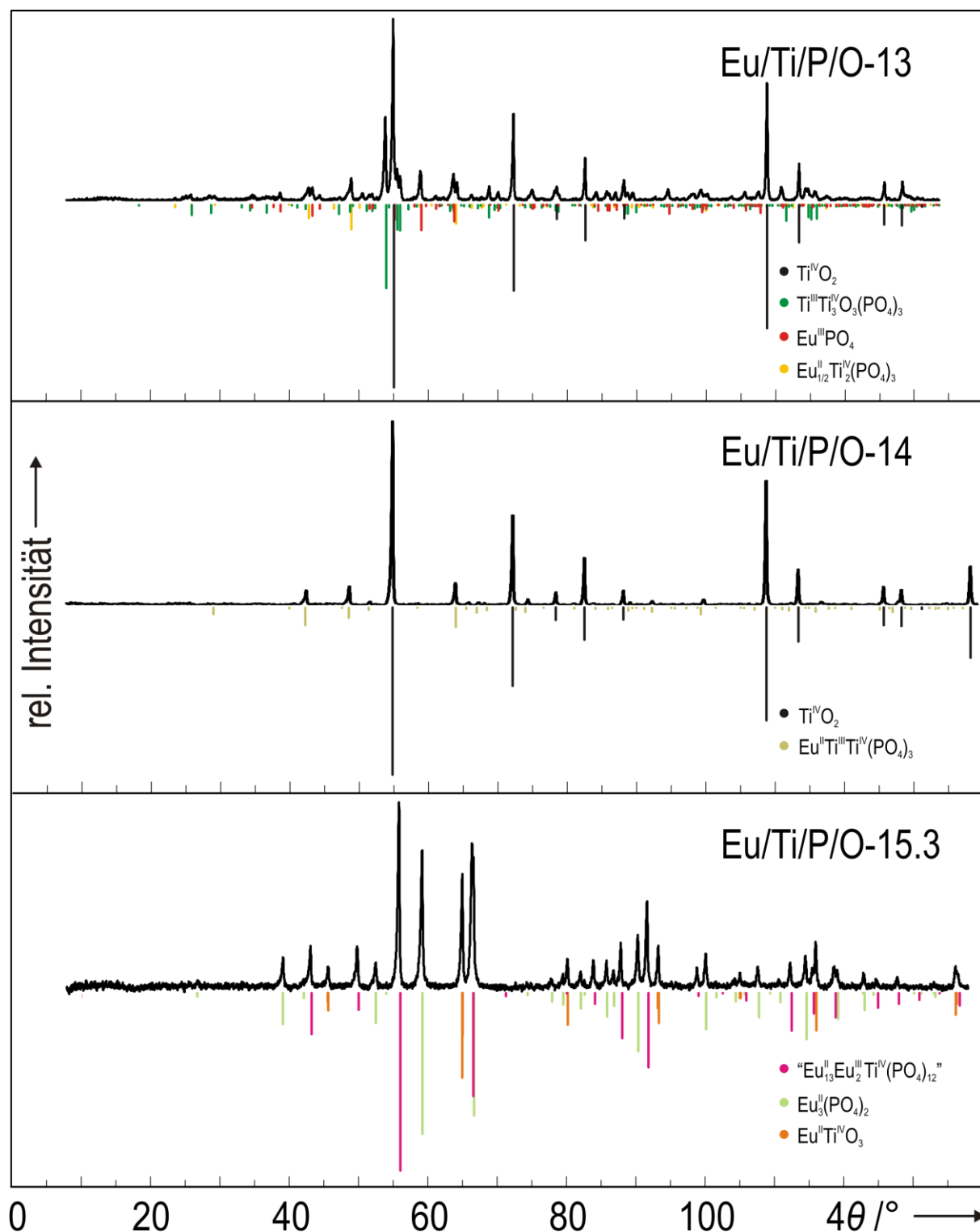


Abbildung A13: *IP*-Guinieraufnahmen (Cu- $K_{\alpha 1}$) zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 13, Nr. 14 und Nr. 15.3 im quarternären System Eu / Ti / P / O. Die experimentellen Daten sind in Tab. 8.1 (s. Abschn. 8.1) zusammengefasst. Die Strichdiagramme von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ und " $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ " wurden auf Grundlage der Kristallstrukturverfeinerungen in dieser Arbeit simuliert. Das Strichdiagramm von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ wurde nach MULLICA *et al.* [20] simuliert, von $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$ nach SCHÖNEBORN *et al.*, [279] von $\text{Eu}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ nach $\text{Pb}^{\text{II}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ [429] mit angepassten Gitterparametern (s. Tab. 10.8), von $\text{Eu}_3(\text{PO}_4)_2$ nach $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ [85] mit angepassten Gitterparametern (s. Tab. 5.7), von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_3$ nach ALLIETA *et al.* [376] und von $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_2$ (*Rutil*) nach HENDERSON *et al.* [289].

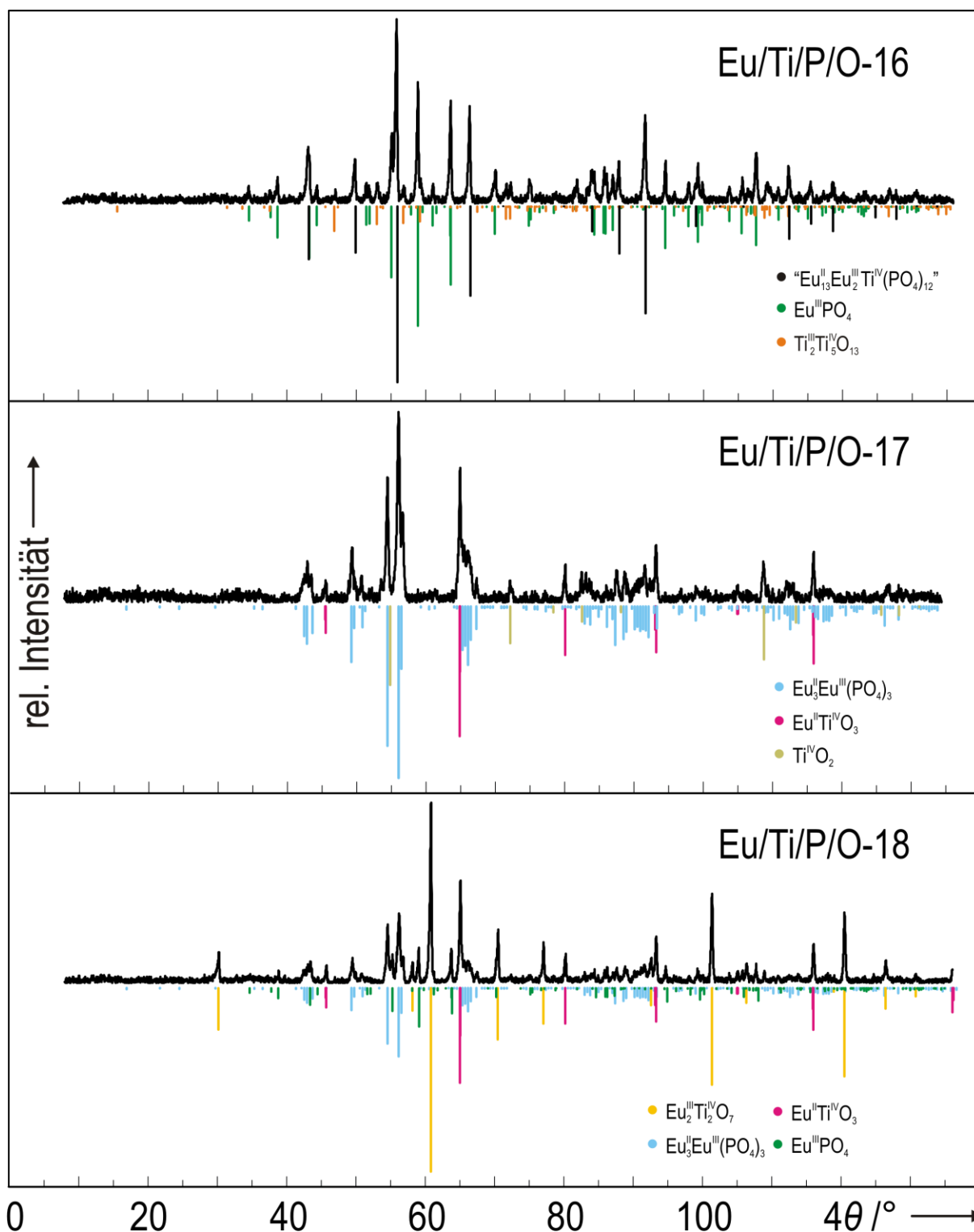


Abbildung A14: *IP*-Guinieraufnahmen (Cu-K_{α1}) zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 16 bis Nr. 18 im quarternären System Eu / Ti / P / O. Die experimentellen Daten sind in Tab. 8.1 (s. Abschn. 8.1) zusammengefasst. Die Strichdiagramme von Eu³Eu^{III}(PO₄)₃ und "Eu^{II}₁₃Eu^{III}₂Ti^{IV}(PO₄)₁₂" wurden auf Grundlage der Kristallstrukturverfeinerungen in dieser Arbeit simuliert. Das Strichdiagramm von Eu^{III}PO₄ wurde nach MULLICA *et al.* [20] simuliert, von Ti^{III}₂Ti^{IV}₅O₁₃ nach LE PAGE *et al.*, [311] von Eu^{II}₂Ti^{IV}₂O₇ nach CHIEN *et al.*, [375] von Ti^{IV}O₂ (*Rutil*) nach HENDERSON *et al.* [289] und von Eu^{III}Ti^{IV}O₃ nach ALLIETA *et al.* [376].

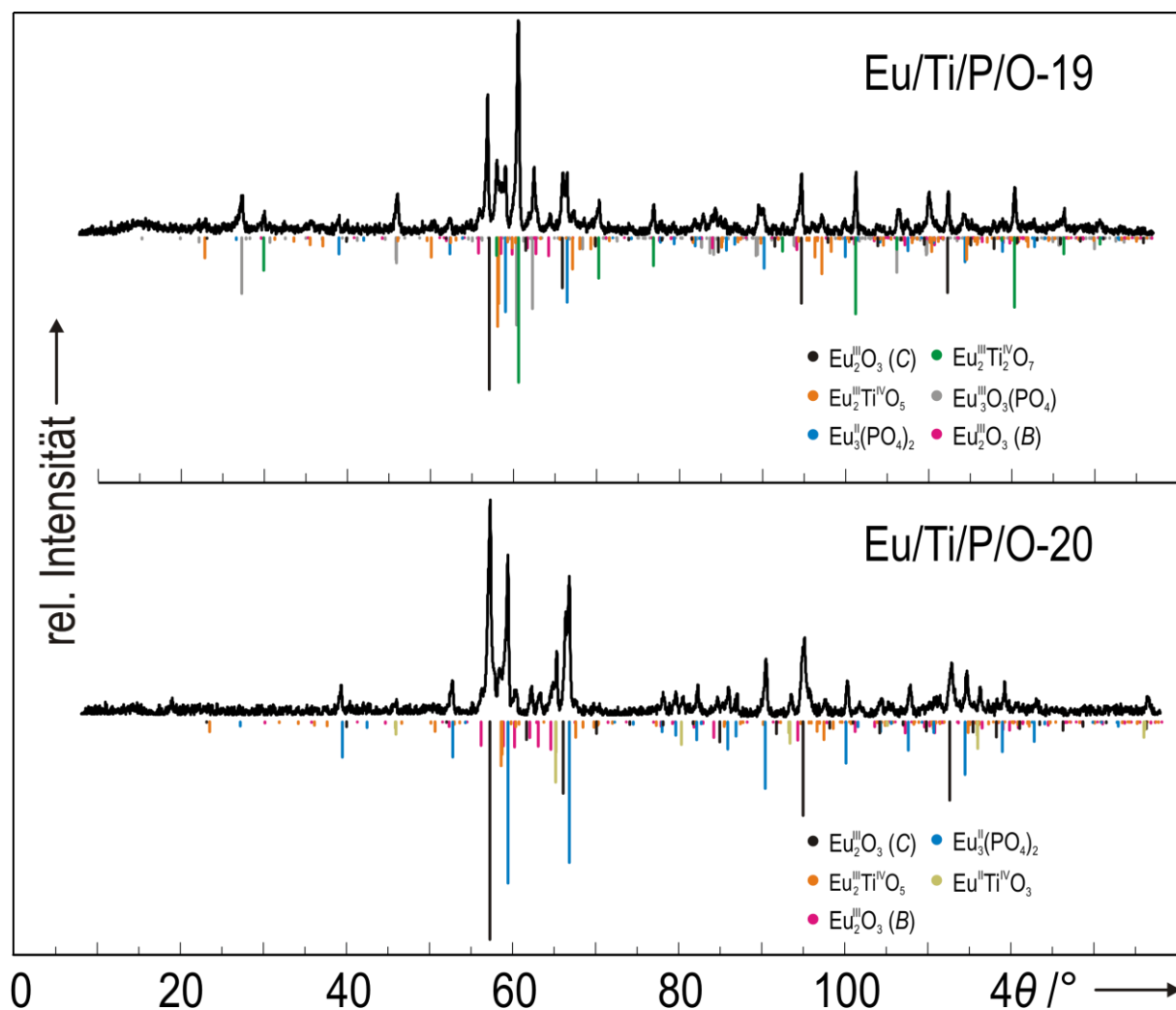


Abbildung A15: *IP*-Guinieraufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha_1$) zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 19 und Nr. 20 im quaternären System $\text{Eu} / \text{Ti} / \text{P} / \text{O}$. Die experimentellen Daten sind in Tab. 8.1 (s. Abschn. 8.1) zusammengefasst. Das Strichdiagramm von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{O}_3(\text{PO}_4)$ wurde auf Grundlage der Kristallstrukturverfeinerung in dieser Arbeit simuliert. Das Strichdiagramm von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{O}_3$ wurde nach YAKEL *et al.* [237] (*B*-Typ) und ZACHARIASEN [234] (*C*-Typ) simuliert, von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_7$ nach CHIEN *et al.*, [375] von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_5$ nach MÜLLER BUSCHBAUM *et al.*, [380] von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_3$ nach ALLIETA *et al.* [376] und von $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ nach $\text{Sr}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ [85] mit angepassten Gitterparametern (s. Tab. 5.7).

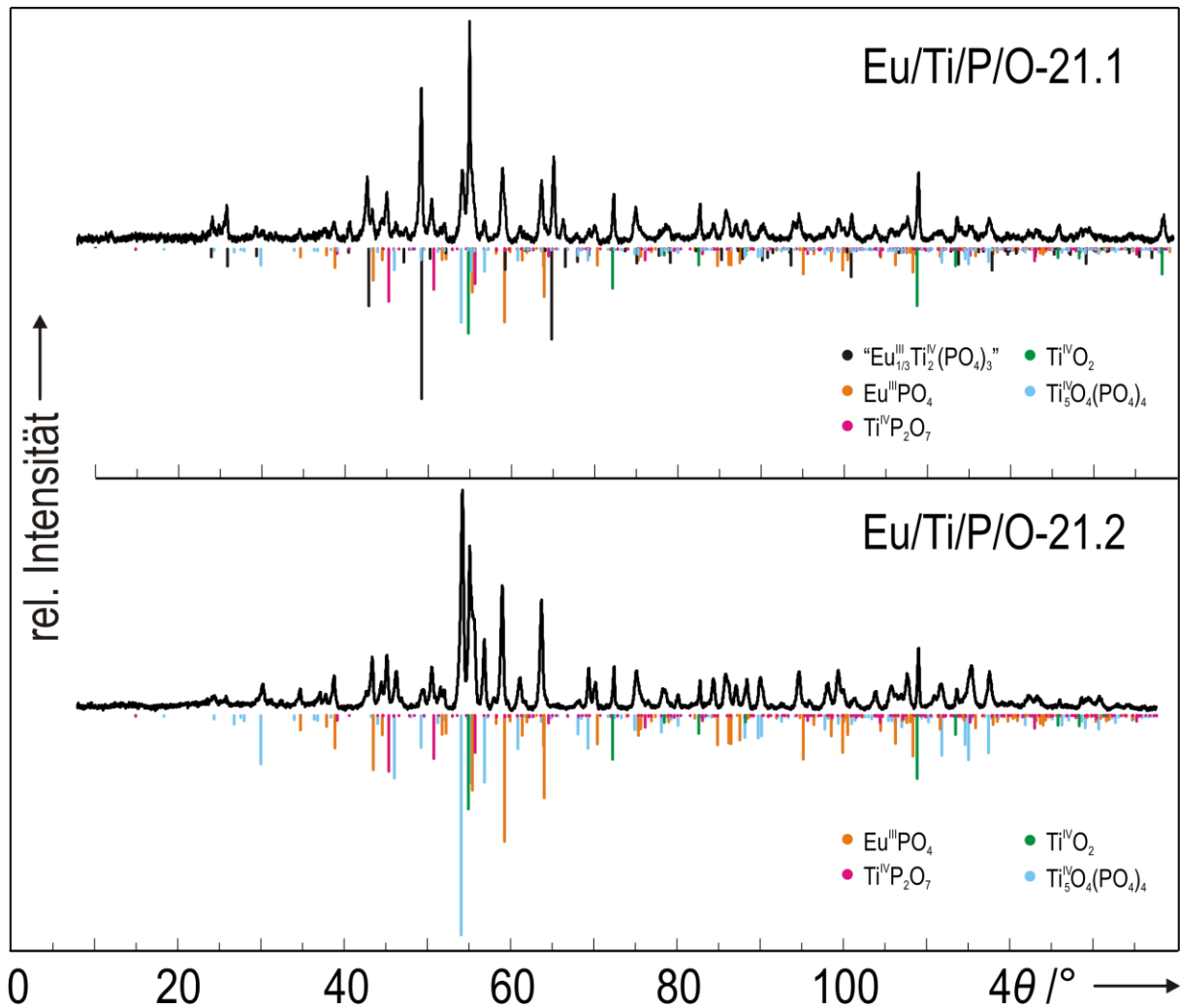


Abbildung A16: *IP*-Guinieraufnahmen (Cu-K α_1) zu den Gleichgewichtsexperimenten Nr. 21.1 und Nr. 21.2 im quaternären System Eu / Ti / P / O. Die experimentellen Daten sind in Tab. 8.1 und 8.2 (s. Abschn. 8.1) zusammengefasst. Ein Teil des Produkts aus Exp. Nr. 5 („Phase X“) wurde an Luft geglüht {5 min (21.1) und 6 h (21.2) bei 1100 °C}. Das Strichdiagramm von Ti^{III}PO₄ wurde nach GLAUM *et al.* [411] simuliert, von Ti^{IV}O₂ (*Rutil*) nach HENDERSON *et al.* [289] von Eu^{III}PO₄ nach MULLICA *et al.* [20] von Ti^{IV}₅O₄(PO₄)₄ nach REINAUER *et al.* [407] von Ti^{IV}P₂O₇ nach VIDAL-ABARCA *et al.* [415] und von „Eu^{III}_{1/3}Ti^{IV}₂(PO₄)₃“ nach La^{III}_{1/3}Ti^{IV}₂(PO₄)₃ [443] mit angepassten Gitterparametern (s. Tab. 10.8).

17.1.3 Pulverdiffraktogramme zu Untersuchungen in Vierstoffsystemen Eu / M / P / O

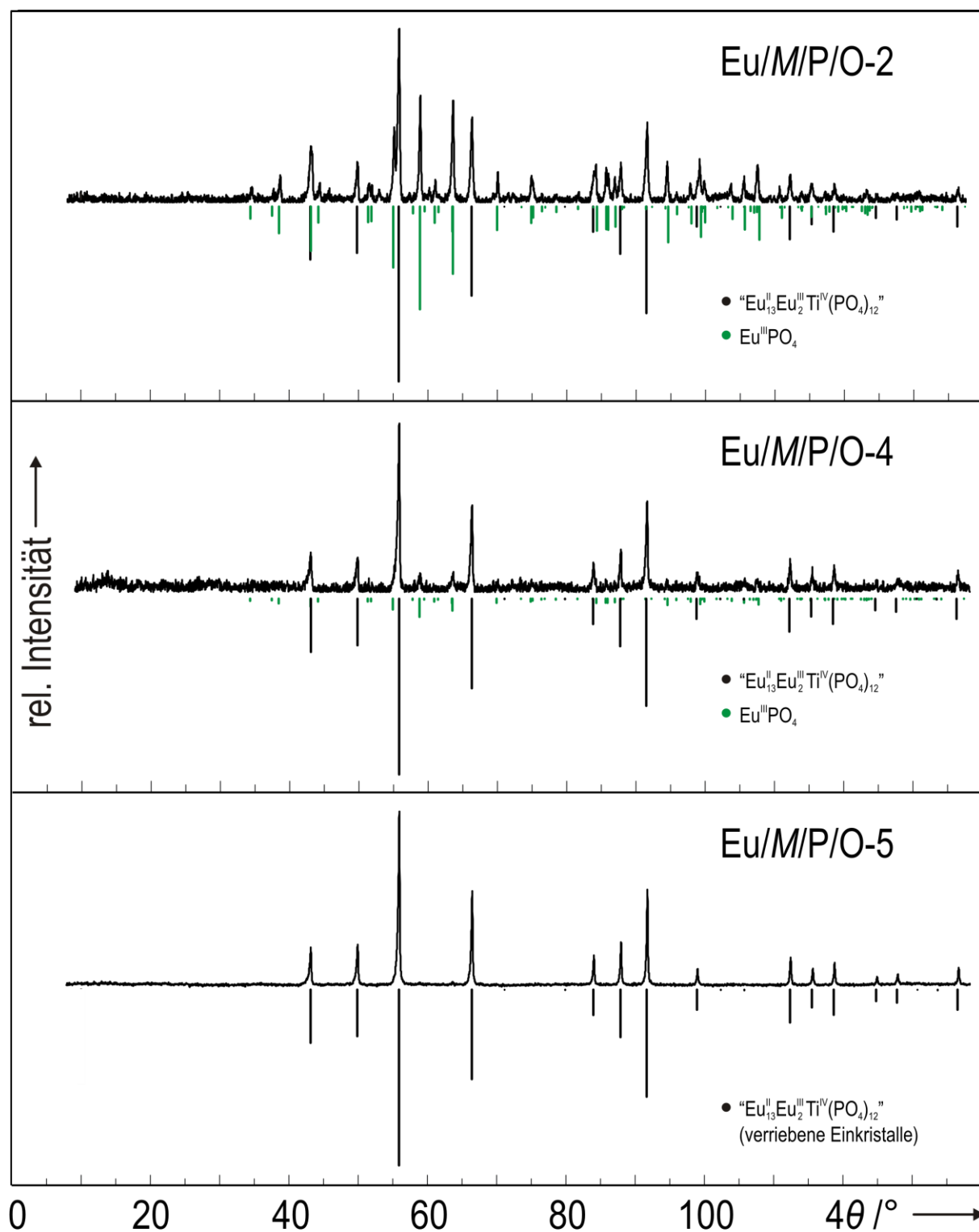


Abbildung A17: *IP*-Guinieraufnahmen (Cu-K α_1) zu den Experimenten in Tab. 12.1 (Nr. 2, Nr. 4, Nr. 5). Das Strichdiagramm von "Eu^{II}₁₃Eu^{III}₂Ti^{IV}(PO₄)₁₂" wurde auf Grundlage der Kristallstrukturverfeinerung in dieser Arbeit simuliert { $a = 10,0978(2)$ Å (s. Tab. 10.4 und 10.5)}. Das Strichdiagramm von Eu^{III}PO₄ wurde nach MULLICA *et al.* [20] simuliert.

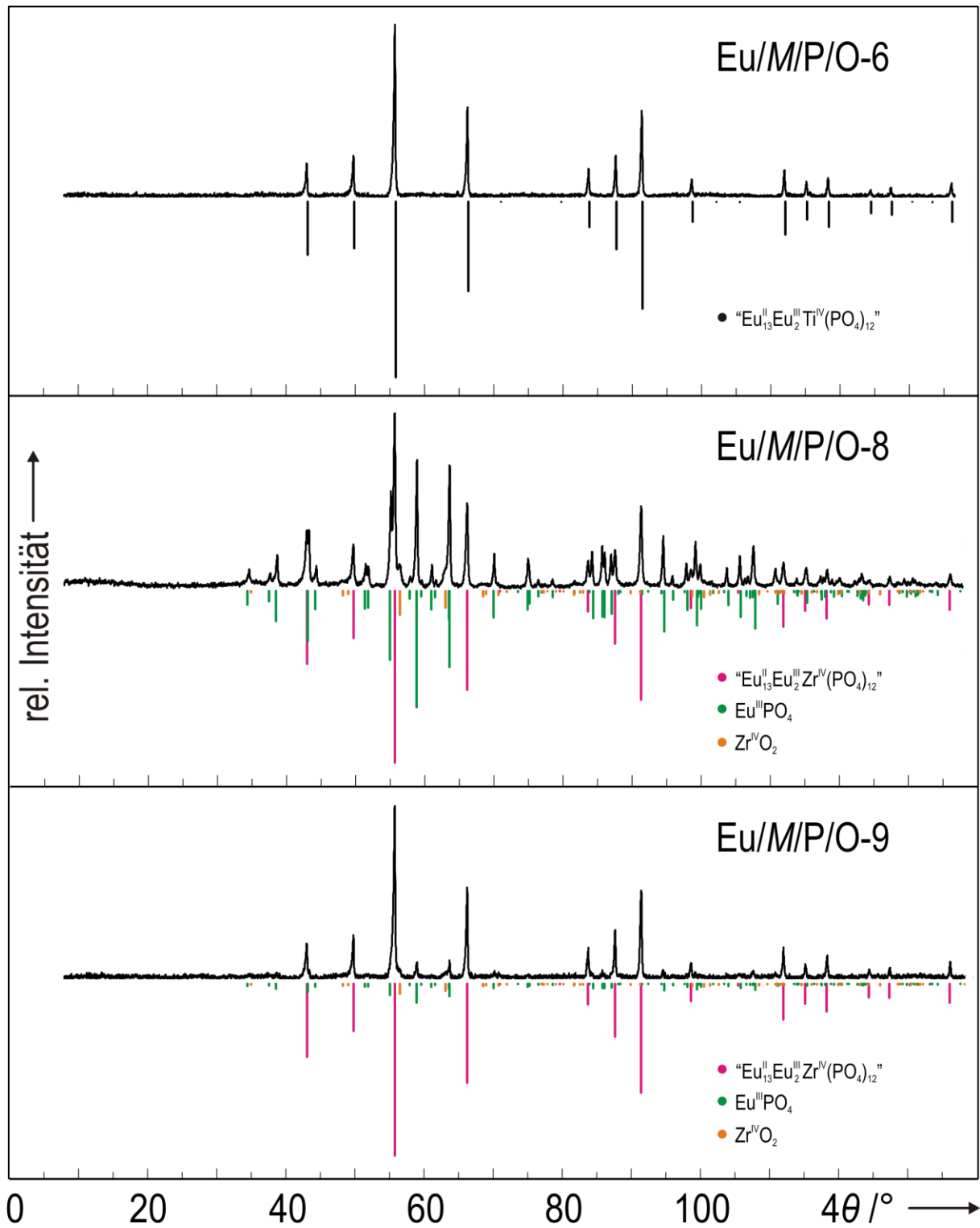


Abbildung A18: *IP*-Guinieraufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha_1$) zu den Experimenten in Tab. 12.1 (Nr. 6, Nr. 8, Nr. 9). Das Strichdiagramm von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Eu}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ wurde auf Grundlage der Kristallstrukturverfeinerung in dieser Arbeit simuliert $\{a = 10,0978(2) \text{ \AA} \}$ (Tab. 10.4). Das Strichdiagramm von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Eu}^{\text{III}}\text{Zr}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ wurde nach $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Eu}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ (s. Tab. 10.5) mit angepassten Gitterparametern simuliert $\{a = 10,1297(3) \text{ \AA} \}$ (s. Tab. B25), von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ nach MULLICA *et al.* [20] und von $\text{Zr}^{\text{IV}}\text{O}_2$ nach PATIL *et al.* [484].

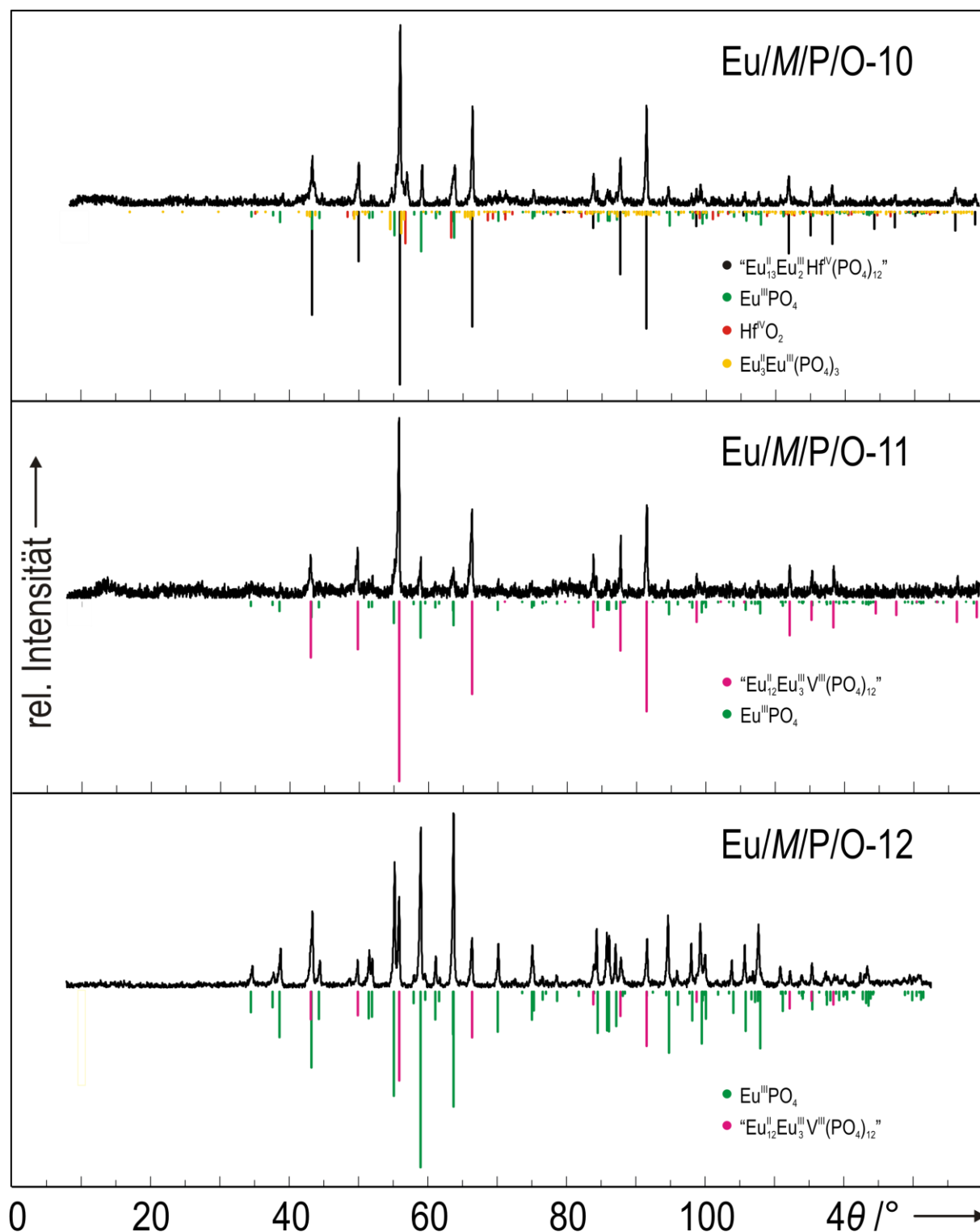


Abbildung A19: *IP*-Guinieraufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha_1$) zu den Experimenten in Tab. 12.1 (Nr. 10 bis Nr. 12). Die Strichdiagramme von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Eu}^{\text{III}}\text{Hf}^{\text{V}}(\text{PO}_4)_{12}$ $\{a = 10,1289(3) \text{ \AA} \}$ (s. Tab. B26) und $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Eu}^{\text{III}}\text{V}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_{12}$ $\{a = 10,1128(2) \text{ \AA} \}$ (s. Tab. B27) wurden nach $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Eu}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ {diese Arbeit (s. Tab. 10.5)} mit angepassten Gitterparametern simuliert. Das Strichdiagramm von $\text{Eu}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ wurde auf Grundlage der Kristallstrukturverfeinerung in dieser Arbeit simuliert (s. Tab. 5.2). Das Strichdiagramm von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ wurde nach MULLICA *et al.* [20] simuliert und von $\text{Hf}^{\text{V}}\text{O}_2$ nach PATIL *et al.* [484].

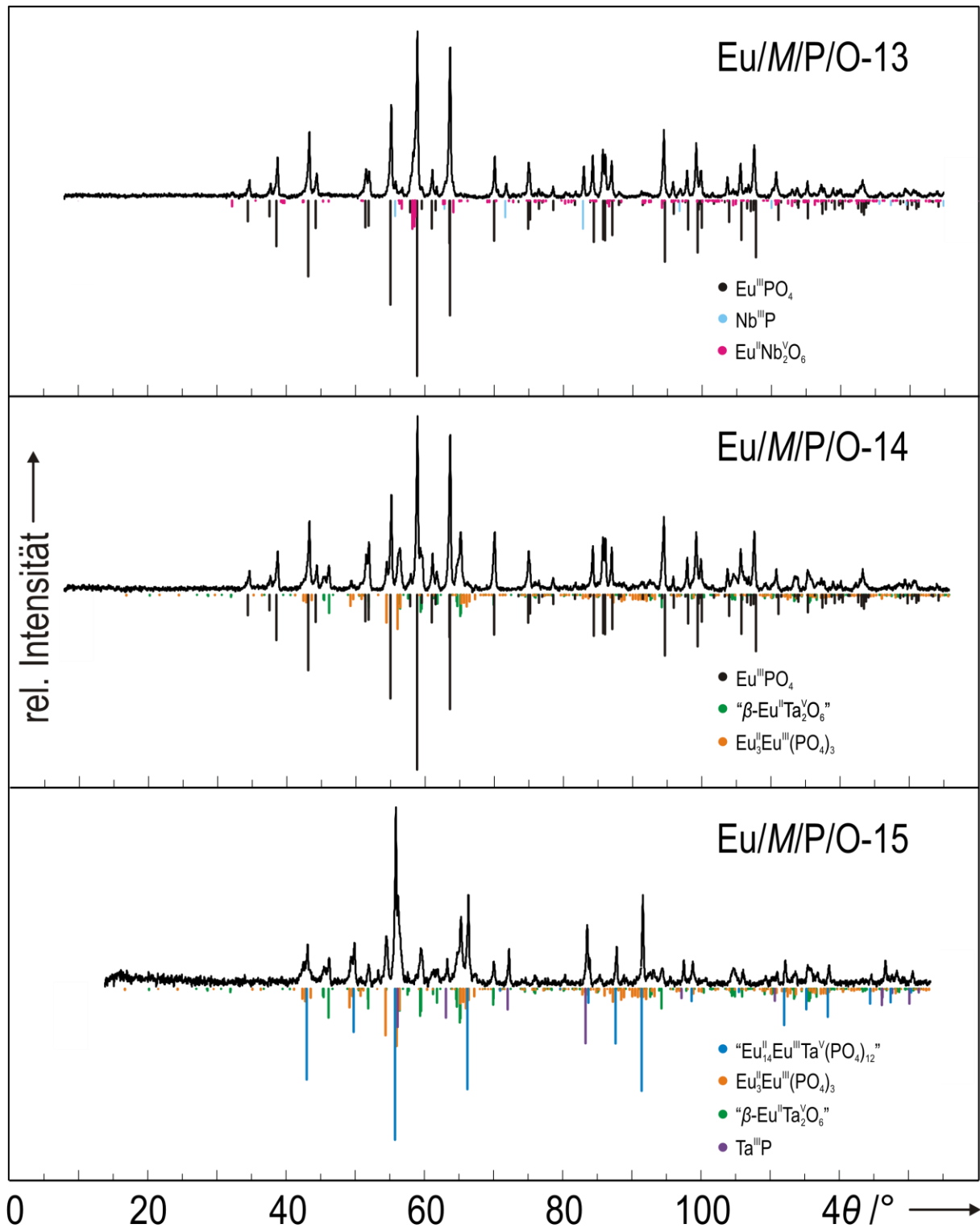


Abbildung A20: *IP*-Guinieraufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha_1$) zu den Experimenten in Tab. 12.1 (Nr. 13 bis Nr. 15). Das Strichdiagramm von $\text{Eu}_{14}\text{Eu}^{\text{III}}\text{Ta}^{\text{V}}(\text{PO}_4)_{12}$ wurde nach $\text{Eu}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ (s. Tab. 10.5) mit angepassten Gitterparametern $\{a = 10,1237(3) \text{ \AA}\}$ (s. Tab. B31) simuliert, von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ nach MULLICA *et al.*,^[20] von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Nb}_2\text{O}_6$ nach BECK *et al.*,^[588] von $\text{Nb}^{\text{III}}\text{P}$ nach S. RUNDQVIST,^[587] von $\text{Ta}^{\text{III}}\text{P}$ nach N. SCHÖNBERG^[373] und von $\beta\text{-Eu}^{\text{II}}\text{Ta}_2\text{O}_6$ nach $\beta\text{-Sr}^{\text{II}}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ^[589] mit angepassten Gitterparametern $\{a = 12,371(2) \text{ \AA}, b = 12,405(2) \text{ \AA}, c = 7,712(1) \text{ \AA}\}$. Das Strichdiagramm von $\text{Eu}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ wurde auf Grundlage der Kristallstrukturverfeinerung in dieser Arbeit simuliert (s. Tab. 5.2).

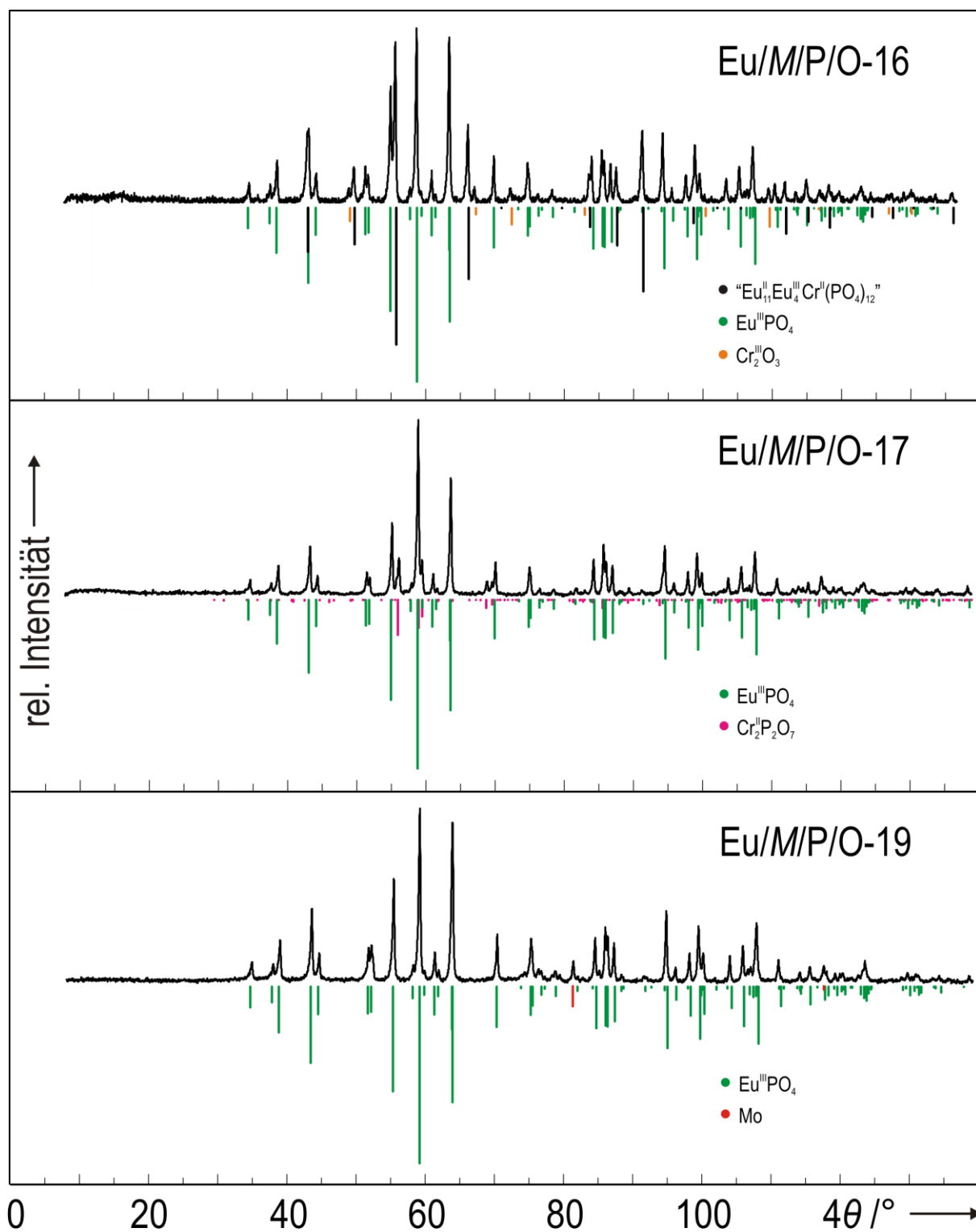


Abbildung A21: *IP*-Guinieraufnahmen (Cu-K α_1) zu den Experimenten in Tab. 12.1 (Nr. 16, Nr. 17, Nr. 19). Das Strichdiagramm von "Eu^{II}₁₁Eu^{III}₄Cr^{II}(PO₄)₁₂" wurde nach "Eu^{II}₁₃Eu^{III}₂Ti^{IV}(PO₄)₁₂" (s. Tab. 10.5) mit angepassten Gitterparametern $\{a = 10,1074(2) \text{ \AA}\}$ (s. Tab. B28) simuliert, von Eu^{III}PO₄ nach MULLICA *et al.*,^[20] von Cr^{III}₂O₃ nach H. SAWADA,^[591] von Cr^{III}₂P₂O₇ nach PALATINUS *et al.* ^[592] und von Molybdän nach HULL *et al.* ^[593].

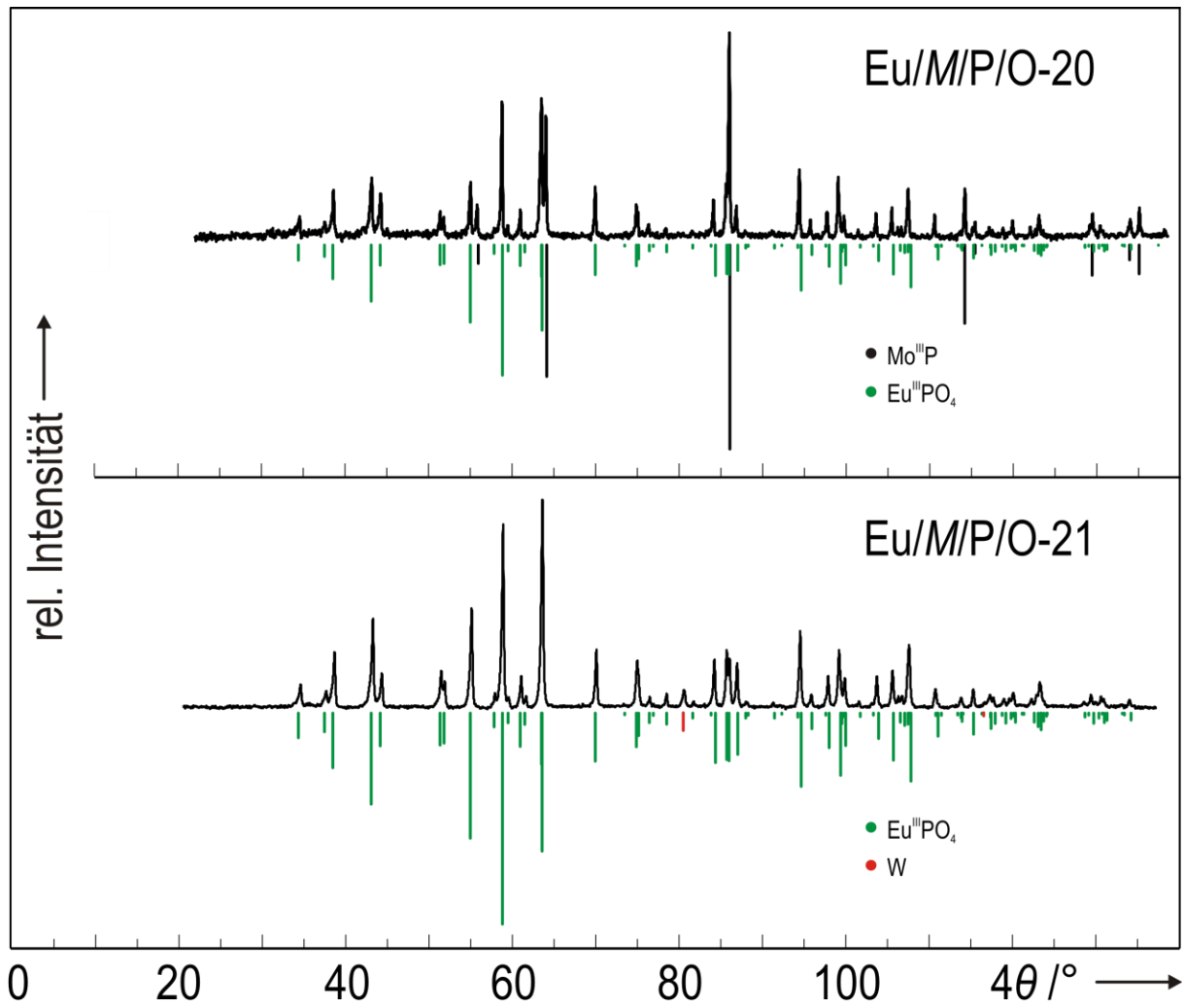


Abbildung A22: *IP*-Guinieraufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha_1$) zu den Experimenten in Tab. 12.1 (Nr. 20 und Nr. 21). Das Strichdiagramm von $\text{Eu}^{III}\text{PO}_4$ wurde nach MULLICA *et al.* [20] simuliert, von Mo^{III}P nach RUNDQVIST *et al.* [594] und von Wolfram nach HARTMANN *et al.* [5].

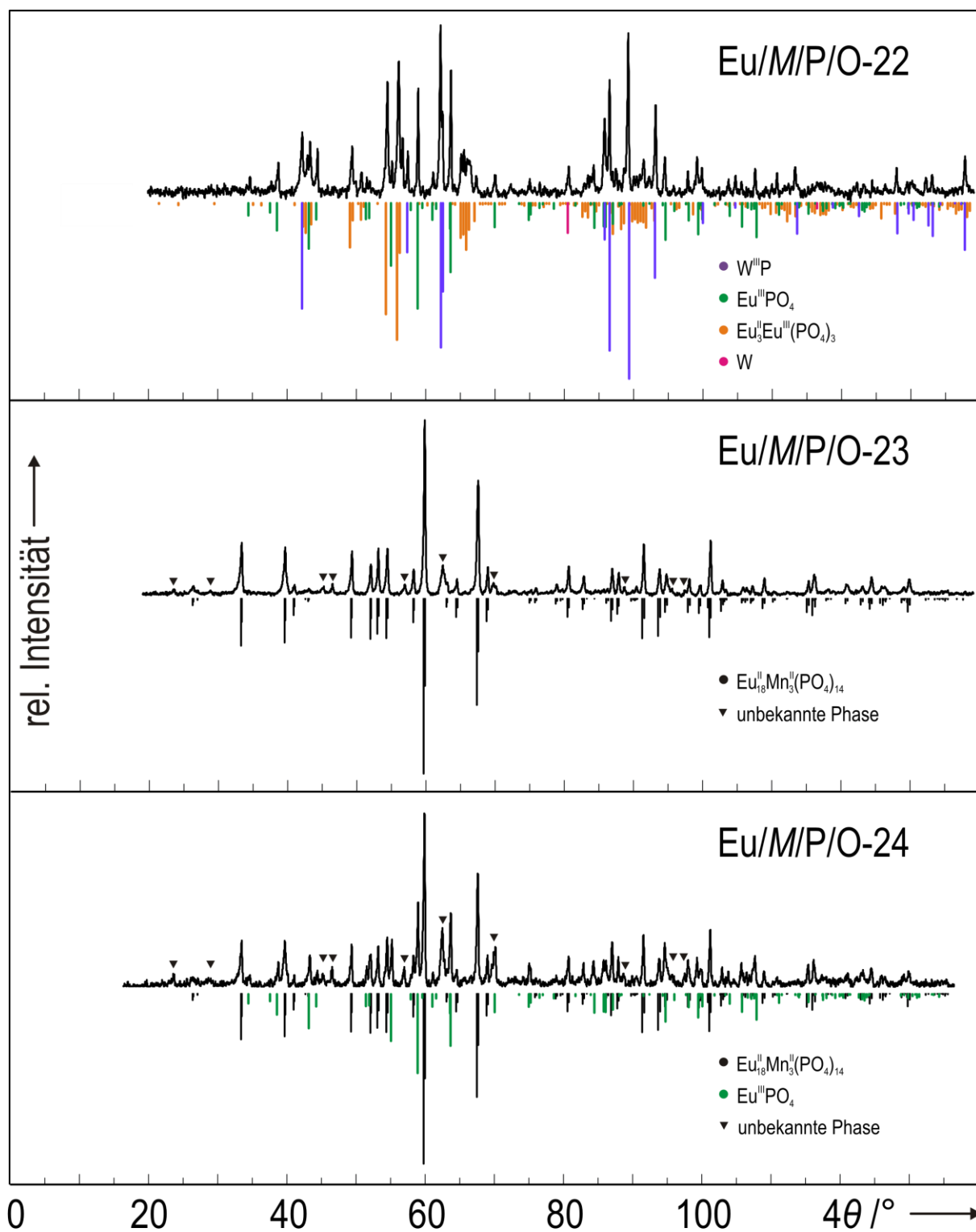


Abbildung A23: *IP*-Guinieraufnahmen ($Cu-K\alpha_1$) zu den Experimenten in Tab. 12.1 (Nr. 22 bis Nr. 24). Das Strichdiagramm von $Eu^{II}_{18}Mn^{III}_3(PO_4)_{14}$ wurde nach $Sr^{II}_{18}Fe^{III}_3(PO_4)_{14}$ [583] mit angepassten Gitterparametern (s. Tab. 13.1) simuliert, von $Eu^{III}PO_4$ nach MULLICA *et al.*, [20] von Wolfram nach HARTMANN *et al.* [5] und von $W^{III}P$ nach N. SCHÖNBERG. [373] Das Strichdiagramm von $Eu^{III}_2Eu^{III}(PO_4)_3$ wurde auf Grundlage der Kristallstrukturverfeinerung in dieser Arbeit (s. Tab. 5.2) simuliert. Bei den Experimenten Nr. 23 und Nr. 24 trat eine unbekannte Phase auf (\blacktriangledown).

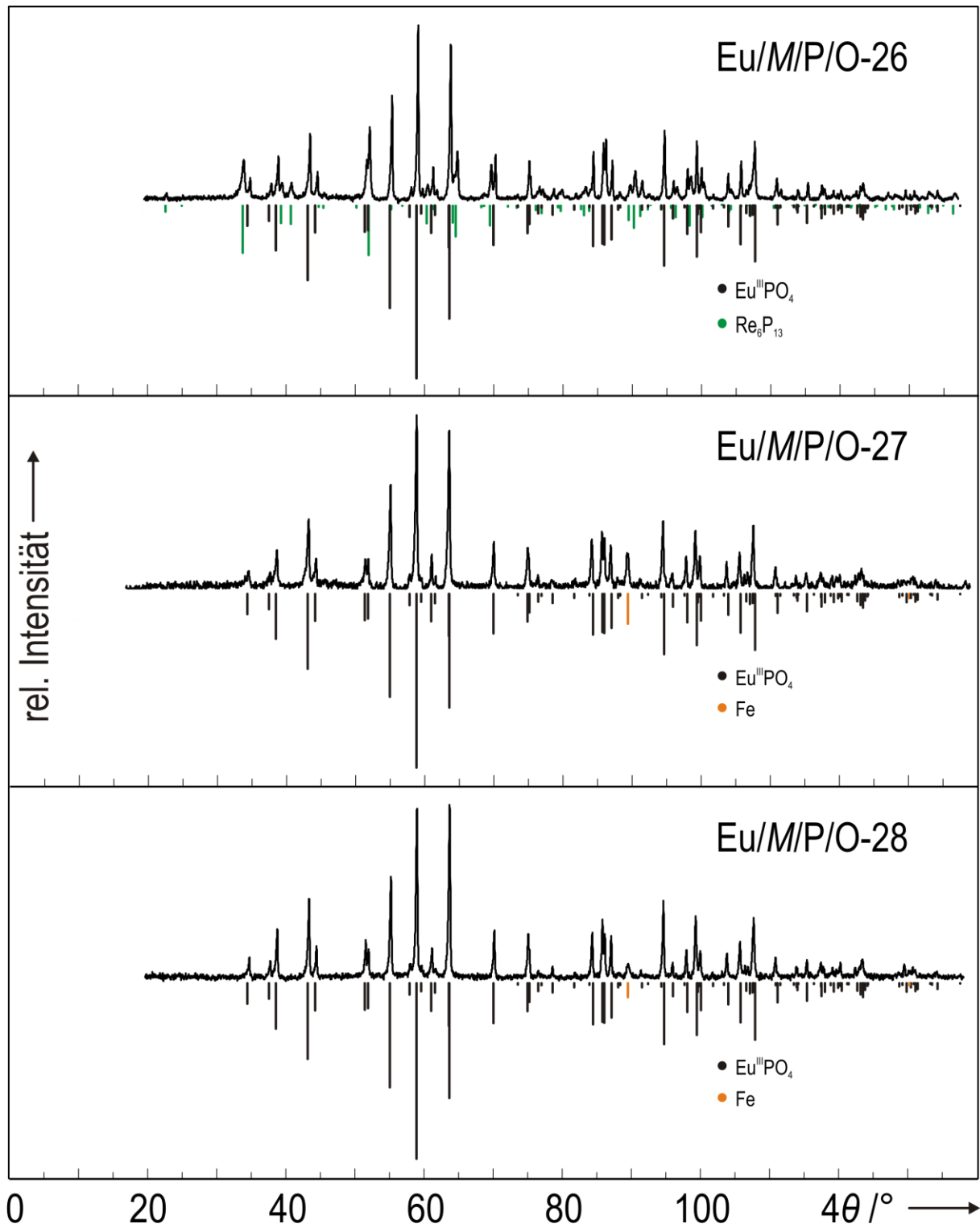


Abbildung A24: *IP*-Guinieraufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha_1$) zu den Experimenten in Tab. 12.1 (Nr. 26 bis Nr. 28). Das Strichdiagramm von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ wurde nach MULLICA *et al.* [20] simuliert, von Re_6P_{13} nach RÜHL *et al.* [595] und von Eisen nach A. W. HULL. [596]

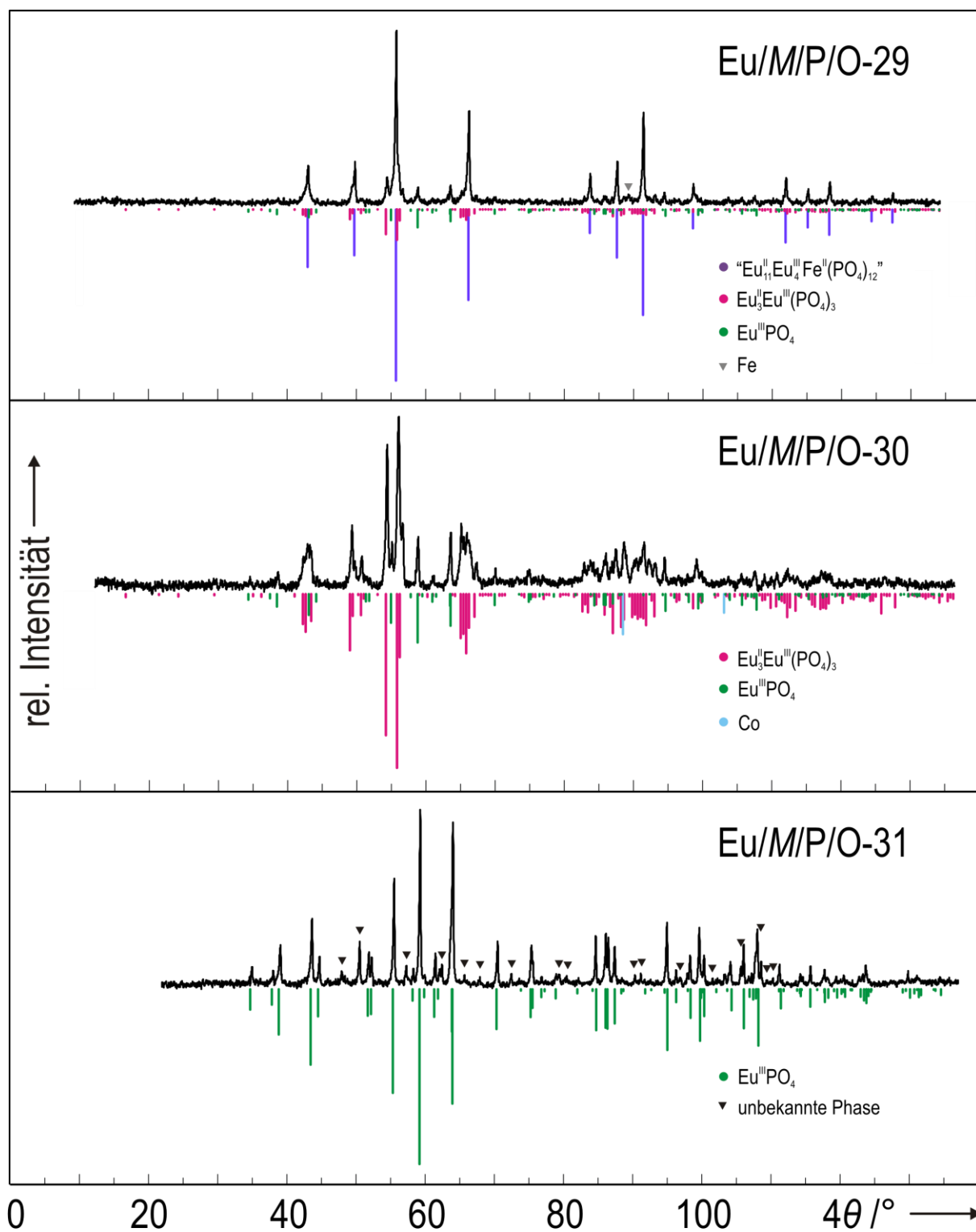


Abbildung A25: *IP*-Guinieraufnahmen (Cu-K_{α1}) zu den Experimenten in Tab. 12.1 (Nr. 29 bis Nr. 31). Das Strichdiagramm von “Eu^{II}Eu^{III}Fe^{II}(PO₄)₁₂” wurde nach “Eu^{II}₁₃Eu^{III}₂Ti^{IV}(PO₄)₁₂” (s. Tab. 10.5) mit angepassten Gitterparametern {*a* = 10,1144(2) Å (s. Tab. B29)} simuliert. Das Strichdiagramm von Eu^{III}Eu^{III}(PO₄)₃ wurde auf Grundlage der Kristallstrukturverfeinerung in dieser Arbeit simuliert (s. Tab. 5.2). Das Strichdiagramm von Eu^{III}PO₄ wurde nach MULLICA *et al.* [20] simuliert, von Eisen (▼) nach A. W. HULL [596] und von Cobalt nach MÜLLER *et al.* [597]. Bei Experiment Nr. 31 trat eine unbekannte Phase auf (▼).

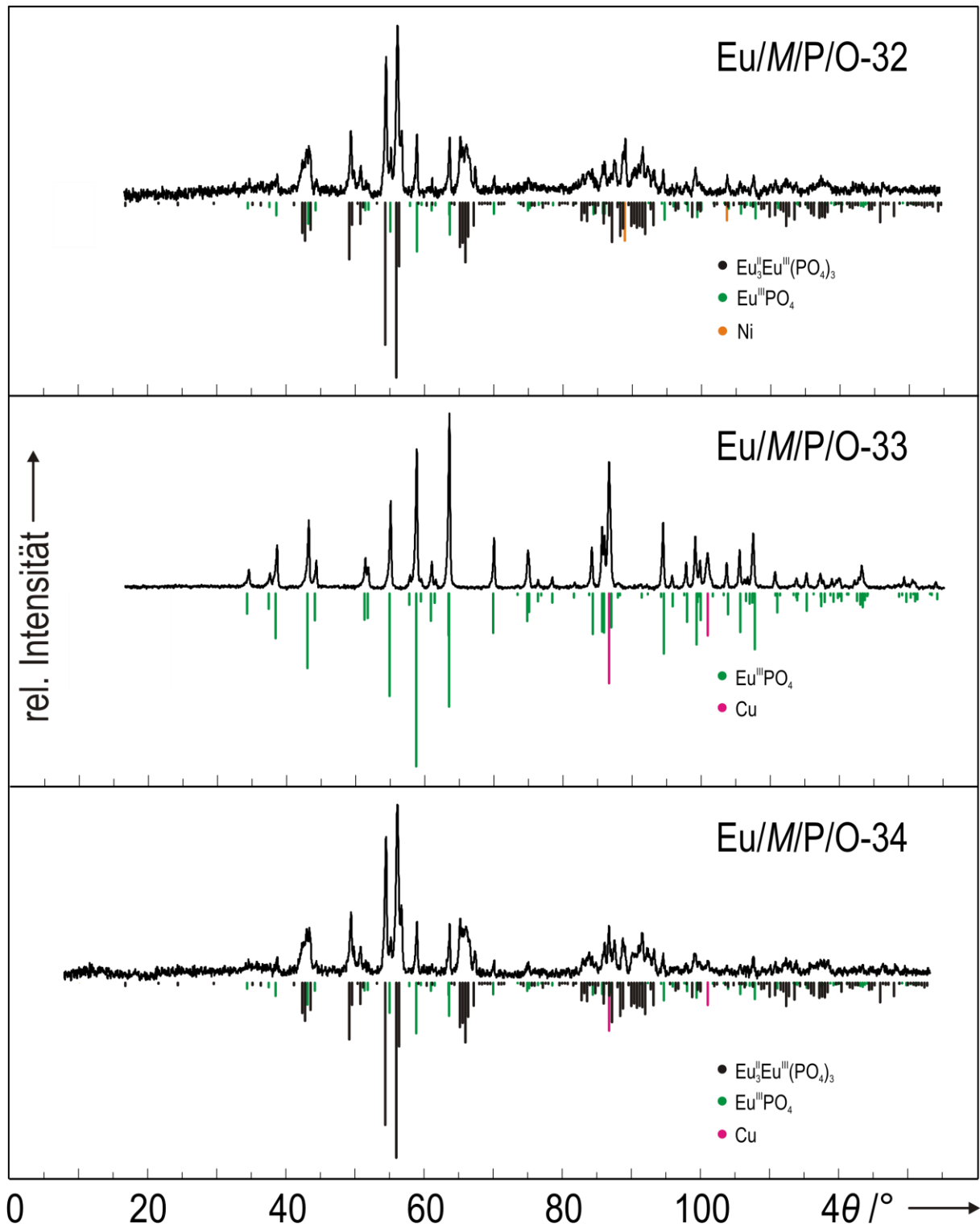


Abbildung A26: IP-Guinieraufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha_1$) zu den Experimenten in Tab. 12.1 (Nr. 32 bis Nr. 34). Das Strichdiagramm von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ wurde auf Grundlage der Kristallstrukturverfeinerung in dieser Arbeit simuliert (s. Tab. 5.2). Das Strichdiagramm von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ wurde nach MULLICA *et al.* [20] simuliert und von Nickel sowie Kupfer nach SWANSON *et al.* [598].

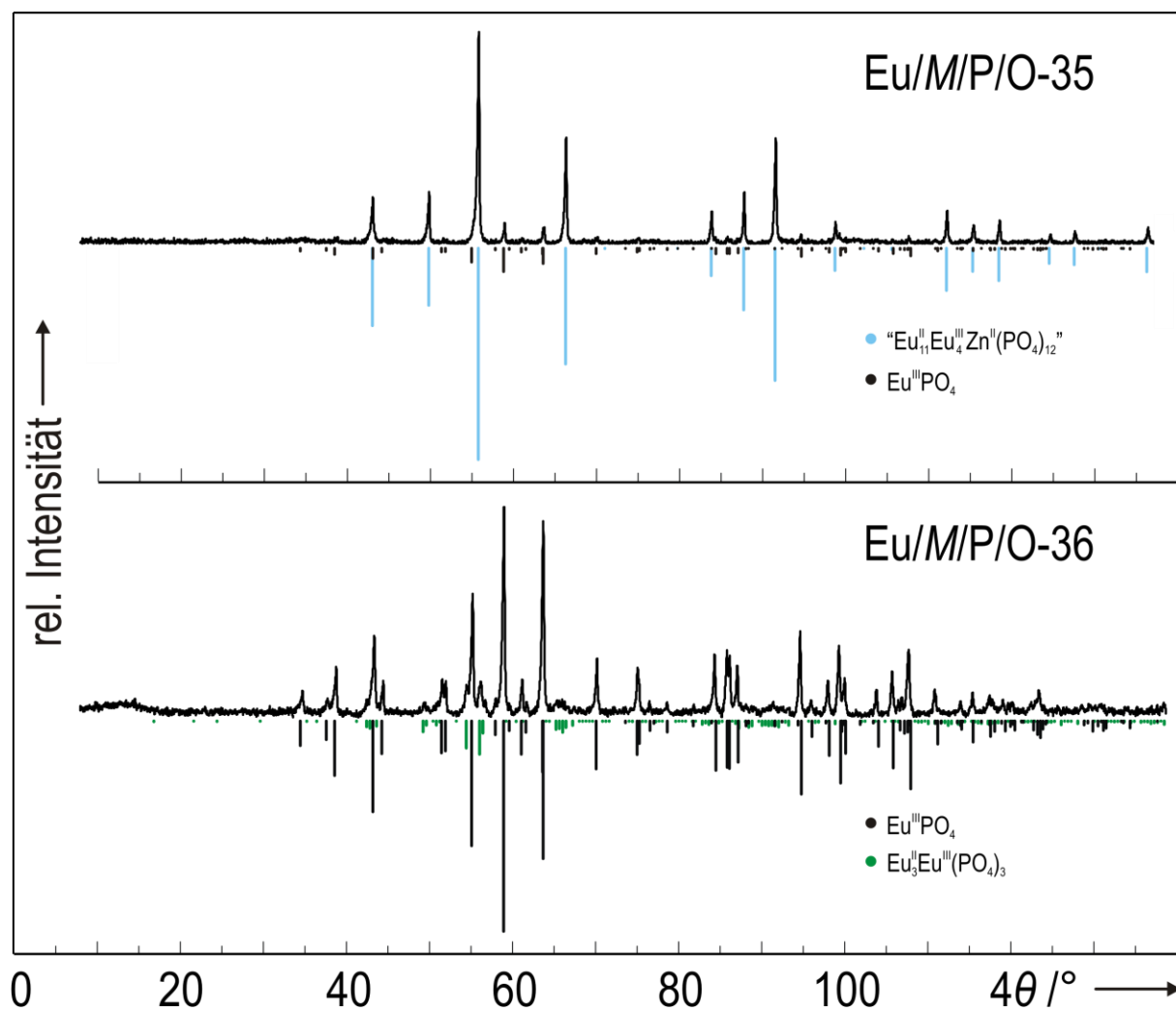


Abbildung A27: *IP*-Guinieraufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha_1$) zu den Experimenten in Tab. 12.1 (Nr. 35 und Nr. 36). Das Strichdiagramm von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Eu}^{\text{III}}\text{Zn}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_{12}$ wurde nach $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Eu}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ (s. Tab. 10.5) mit angepassten Gitterparametern $\{a = 10,1100(2) \text{ \AA}\}$ simuliert und von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ nach MULLICA *et al.* [20]. Das Strichdiagramm von $\text{Eu}_3^{\text{III}}\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ wurde auf Grundlage der Kristallstrukturverfeinerung in dieser Arbeit (s. Tab. 5.2) simuliert.

17.2 Orientierungs- und Überlagerungsmatrizen für $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ -Vierling

Orientierungsmatrix ['UB'] Komponente 1:

$$\begin{bmatrix} 0,0693200 & -0,0028328 & -0,0056072 \\ 0,0086351 & 0,0158283 & 0,0707494 \\ -0,0034175 & -0,0174649 & 0,0650292 \end{bmatrix}$$

Orientierungsmatrix ['UB'] Komponente 2:

$$\begin{bmatrix} 0,0274266 & -0,0117875 & 0,0745417 \\ 0,0641657 & 0,0035529 & -0,0354842 \\ 0,0046960 & 0,0202982 & 0,0494987 \end{bmatrix}$$

Orientierungsmatrix ['UB'] Komponente 3:

$$\begin{bmatrix} -0,0418511 & 0,0124218 & 0,0584048 \\ 0,0554428 & 0,0065708 & 0,0522796 \\ 0,0081301 & 0,0191340 & -0,0558698 \end{bmatrix}$$

Orientierungsmatrix ['UB'] Komponente 4:

$$\begin{bmatrix} 0,0083132 & 0,0235433 & -0,0046815 \\ -0,0456455 & 0,0027289 & 0,0720875 \\ 0,0523344 & -0,0013597 & 0,0636175 \end{bmatrix}$$

Überlagerungsmatrix: $hkl(1) \rightarrow hkl(2)$

$$h' = 0,496 h + 0,176 k + 0,960 l$$

$$k' = 1,523 h + 0,470 k - 2,900 l$$

$$l' = -0,507 h + 0,177 k - 0,034 l$$

Überlagerungsmatrix: $hkl(1) \rightarrow hkl(3)$

$$h' = 0,504 h - 0,174 k - 0,957 l$$

$$k' = -1,508 h + 0,470 k - 2,912 l$$

$$l' = 0,505 h + 0,177 k - 0,026 l$$

Überlagerungsmatrix: $hkl(1) \rightarrow hkl(4)$

$$h' = 0,003 h + 0,340 k - 0,026 l$$

$$k' = -2,944 h + 0,003 k + 0,026 l$$

$$l' = 0,005 h + 0,005 k + 1,000 l$$

Abbildung A28: Orientierungs- und Überlagerungsmatrizen der Einzelkomponenten des pseudomerohedrischen Vierlingskristalls von $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ {BASF: 0,341·0,303·0,257·0,099 (s. Abschn. 5.1)}.

18 Anhang B

- Tabellenverzeichnis -

Tabelle 2.1: Zusammenfassung der Gleichgewichtsexperimenten im ternären System Eu / P / O.	22
Tabelle 4.1: Zusammenfassung der Angaben zur Kristallstrukturverfeinerung von $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$	34
Tabelle 4.2: Atomkoordinaten, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren von $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$	35
Tabelle 4.3: Ausgewählte interatomare Abstände in $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$	38
Tabelle 4.4: Vergleich der Gitterparameter von bekannten Europium(III)-oxidphosphaten.	40
Tabelle 4.5: Zusammenfassung der Angaben zur RIETVELD-Verfeinerung der Kristallstruktur von $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$	41
Tabelle 4.6: Atomkoordinaten, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren von $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$	42
Tabelle 4.7: Ausgewählte interatomare Abstände in der Struktur $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$	43
Tabelle 4.8: Zusammenfassung der Angaben zur RIETVELD-Verfeinerung der Kristallstruktur von $tt\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$	45
Tabelle 4.9: Atomkoordinaten, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren von $tt\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$	46
Tabelle 4.10: Ausgewählte interatomare Abstände in $tt\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$	47
Tabelle 4.11: $ht\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$. Zusammenfassung der Angaben zur Kristallstrukturverfeinerung.	50
Tabelle 4.12: Atomkoordinaten, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren von $ht\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$	51
Tabelle 4.13: Ausgewählte interatomare Abstände in $ht\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$	51
Tabelle 4.14: Zusammenfassung zum kristallographischen Kenntnisstand über die wasserfreien Europium(III)-phosphate (bzw. Europium(III)-oxidphosphate).	53
Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Angaben zur Kristallstrukturverfeinerung von $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ aus Einkristalldaten.	55
Tabelle 5.2: Atomkoordinaten, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren von $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$	60
Tabelle 5.3: $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$. Ausgewählte interatomare Abstände.	61
Tabelle 5.4: Atomkoordinaten, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren von " $\text{Eu}^{\text{II}}_{10-x}\text{Eu}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}$ " ($x \approx 1,5$).	67
Tabelle 5.5: Zusammenfassung der Angaben zur Kristallstrukturverfeinerung von " $\text{Eu}^{\text{II}}_{10-x}\text{Eu}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}$ " ($x \approx 1,5$) aus Einkristalldaten.	68
Tabelle 5.6: Ausgewählte interatomare Abstände in " $\text{Eu}^{\text{II}}_{10-x}\text{Eu}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}$ " ($x \approx 1,5$).	70
Tabelle 5.7: Zusammenfassung zum kristallographischen Kenntnisstand über die wasserfreien Europium(II)- und Europium(II,III)-phosphate.	73
Tabelle 6.1: Zusammenfassung experimenteller magnetischer Momente von Eu^{3+} in verschiedenen Europium(III)-phosphaten bei $T = 300$ K.	79
Tabelle 6.2: $\text{Eu}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Eu}^{\text{II}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$. Zusammenfassung der theoretischen und gemessenen magnetischen Momente von bei $T = 300$ K.	82
Tabelle 8.1: Zusammenfassung der experimentellen Daten zu den Gleichgewichtsexperimenten im Vierstoffsystem Eu / Ti / P / O, die unter Luftausschluss durchgeführt wurden.	88

Tabelle 8.2: Zusammenfassung der experimentellen Daten zu den Gleichgewichtsexperimenten im quasi-ternären System $\text{EuO}_{1,5} / \text{TiO}_2 / \text{PO}_{2,5}$, die an Luft durchgeführt wurden.	90
Tabelle 10.1: Zusammenfassung der Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$	106
Tabelle 10.2: Atomkoordinaten, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren von $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$	107
Tabelle 10.3: $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$. Ausgewählte interatomare Abstände mit Standardabweichung.	108
Tabelle 10.4: Zusammenfassung der Angaben zur Kristallstrukturverfeinerung von " $\text{Eu}^{\text{II}}_{15}\text{Eu}^{\text{III}}_{12}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ ".	110
Tabelle 10.5: " $\text{Eu}^{\text{II}}_{15}\text{Eu}^{\text{III}}_{12}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ ". Atomkoordinaten, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren.	111
Tabelle 10.6: Zusammenfassung der bekannten Varianten in der <i>Eulytin</i> -Strukturfamilie anhand von Beispielverbindungen.	112
Tabelle 10.7: " $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_{12}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ ". Ausgewählte interatomare Abstände.	113
Tabelle 10.8: Zusammenfassung zum kristallographischen Kenntnisstand über wasserfreie, quarternäre Phosphate im Vierstoffsystem $\text{Eu} / \text{Ti} / \text{P} / \text{O}$	116
Tabelle 11.1: Zusammenfassung der theoretischen und gemessenen magnetischen Momente für die Phosphate $\text{EuTi}_2(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Eu}_{1/2}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ bei $T = 300 \text{ K}$	121
Tabelle 12.1: Zusammenfassung der Experimente zur Untersuchung des Redoxverhaltens von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{PO}_4$ gegenüber Metallen der Nebengruppen IVb bis VIIIb sowie Ib bis Ib.	127
Tabelle 12.2: Vergleich der Standardelektrodenpotentiale E^0 von Eu , P , Ti , Zr und Hf in wässriger Lösung.	131
Tabelle 12.3: Vergleich der Standardelektrodenpotentiale E^0 von Eu , P , V , Nb und Ta in wässriger Lösung.	135
Tabelle 12.4: Vergleich der Standardelektrodenpotentiale E^0 von Eu , P , Cr , Mo und W in wässriger Lösung.	138
Tabelle 12.5: Vergleich der Standardelektrodenpotentiale E^0 von Eu , P , Mn und Re in wässriger Lösung.	139
Tabelle 12.6: Vergleich der Standardelektrodenpotentiale E^0 von Eu , P , Fe , Co , Rh , Ni und Pt in wässriger Lösung.	142
Tabelle 12.7: Vergleich der Standardelektrodenpotentiale E^0 von Eu , P , Cu , Ag und Au in wässriger Lösung.	143
Tabelle 12.8: Vergleich der Standardelektrodenpotentiale E^0 von Eu , P , Zn , Cd und Hg in wässriger Lösung.	146
Tabelle 13.1: Gitterparameter der quarternären Phosphate aus den untersuchten Vierstoffsystemen $\text{Eu} / \text{M} / \text{P} / \text{O}$ (M : Ti , Zr , Hf , V , Ta , Cr , Mn , Fe , Zn).	148
Tabelle B1: $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$. Anisotrope Auslenkungsparameter mit Standardabweichung.	207
Tabelle B2: Anisotrope Auslenkungsparameter von Europium in $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$	207
Tabelle B3: Anisotrope Auslenkungsparameter von Europium in <i>tt</i> - $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$	207
Tabelle B4: <i>ht</i> - $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$. Anisotrope Auslenkungsparameter mit Standardabweichung.	208
Tabelle B5: Anisotrope Auslenkungsparameter von Europium in $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$	208
Tabelle B6: $\text{Eu}^{\text{II}}_{10-x}\text{Eu}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}$ ($x \approx 1,5$). Anisotrope Auslenkungsparameter mit Standardabweichung.	209
Tabelle B7: $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$. Anisotrope Auslenkungsparameter mit Standardabweichung.	209
Tabelle B8: " $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_{12}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ ". Anisotrope Auslenkungsparameter mit Standardabweichung.	209

Tabelle B9: Indizierung einer Guinieraufnahme von $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ mit berechneten und beobachteten Werten für 4θ von 22 ausgewählten Reflexen.	210
Tabelle B10: Indizierung einer Guinieraufnahme von $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ mit berechneten und beobachteten Werten für 4θ von 26 ausgewählten Reflexen.	211
Tabelle B11: Indizierung einer Guinieraufnahme von $tt\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ mit berechneten und beobachteten Werten für 4θ von 22 ausgewählten Reflexen.	212
Tabelle B12: Indizierung einer Guinieraufnahme von $ht\text{-Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ mit berechneten und beobachteten Werten für 4θ von 20 ausgewählten Reflexen.	213
Tabelle B13: Indizierung einer Guinieraufnahme von $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ mit berechneten und beobachteten Werten für 4θ von 32 ausgewählten Reflexen.	214
Tabelle B14: Indizierung einer Guinieraufnahme von $\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ mit berechneten und beobachteten Werten für 4θ von 15 ausgewählten Reflexen.	215
Tabelle B15: Indizierung einer Guinieraufnahme von $\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$ mit berechneten und beobachteten Werten für 4θ von 10 ausgewählten Reflexen.	215
Tabelle B16: Indizierung einer Guinieraufnahme von $\text{Eu}^{\text{III}}_6\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$ mit berechneten und beobachteten Werten für 4θ von 15 ausgewählten Reflexen.	216
Tabelle B17: Indizierung einer Guinieraufnahme von $\text{Eu}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$ mit berechneten und beobachteten Werten für 4θ von 12 ausgewählten Reflexen.	216
Tabelle B18: Indizierung einer Guinieraufnahme von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{P}_5\text{O}_{14}$ mit berechneten und beobachteten Werten für 4θ von 18 ausgewählten Reflexen.	217
Tabelle B19: Indizierung einer Guinieraufnahme von $\text{Eu}^{\text{III}}_3(\text{PO}_4)_2$ mit berechneten und beobachteten Werten für 4θ von 21 ausgewählten Reflexen.	218
Tabelle B20: Indizierung einer Guinieraufnahme von " $\text{Eu}^{\text{III}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ " mit berechneten und beobachteten Werten für 4θ von 13 ausgewählten Reflexen.	219
Tabelle B21: Indizierung einer Guinieraufnahme von " $\text{Eu}^{\text{III}}_{13}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ " mit berechneten und beobachteten Werten für 4θ von elf ausgewählten Reflexen.	219
Tabelle B22: Indizierung einer Guinieraufnahme von $\text{Eu}^{\text{III}}_{1/2}\text{Ti}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ mit berechneten und beobachteten Werten für 4θ von 23 ausgewählten Reflexen.	220
Tabelle B23: Indizierung einer Guinieraufnahme von $\text{Eu}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ mit berechneten und beobachteten Werten für 4θ von 26 ausgewählten Reflexen.	221
Tabelle B24: Hexagonale Indizierung einer Guinieraufnahme von „Phase X“ mit berechneten und beobachteten Werten für 4θ von 20 ausgewählten Reflexen.	222
Tabelle B25: Indizierung einer Guinieraufnahme von " $\text{Eu}^{\text{III}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Zr}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ " mit berechneten und beobachteten Werten für 4θ von 13 ausgewählten Reflexen.	222
Tabelle B26: Indizierung einer Guinieraufnahme von " $\text{Eu}^{\text{III}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Hf}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ " mit berechneten und beobachteten Werten für 4θ für 13 ausgewählte Reflexe.	223
Tabelle B27: Indizierung einer Guinieraufnahme von " $\text{Eu}^{\text{III}}_{12}\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{V}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_{12}$ " mit berechneten und beobachteten Werten für 4θ von zwölf ausgewählten Reflexen.	223
Tabelle B28: Indizierung einer Guinieraufnahme von " $\text{Eu}^{\text{III}}_{11}\text{Eu}^{\text{III}}_4\text{Cr}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_{12}$ " mit berechneten und beobachteten Werten für 4θ von zwölf ausgewählten Reflexen.	224
Tabelle B29: Indizierung einer Guinieraufnahme von " $\text{Eu}^{\text{III}}_{11}\text{Eu}^{\text{III}}_4\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_{12}$ " mit berechneten und beobachteten Werten für 4θ von 13 ausgewählten Reflexen.	224
Tabelle B30: Indizierung einer Guinieraufnahme von " $\text{Eu}^{\text{III}}_{11}\text{Eu}^{\text{III}}_4\text{Zn}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_{12}$ " mit berechneten und beobachteten Werten für 4θ von 14 ausgewählten Reflexen.	225
Tabelle B31: Indizierung einer Guinieraufnahme von " $\text{Eu}^{\text{III}}_{14}\text{Eu}^{\text{III}}\text{Ta}^{\text{V}}(\text{PO}_4)_{12}$ " mit berechneten und beobachteten Werten für 4θ von elf ausgewählten Reflexen (<i>hkl</i>).	225

Tabelle B32: Indizierung einer Guinieraufnahme von "Eu ^{III} ₁₈ Cr ^{III} ₃ (PO ₄) ₁₄ " mit berechneten und beobachteten Werten für 4θ von 24 ausgewählten Reflexen.	226
Tabelle B33: Indizierung einer Guinieraufnahme von "Eu ^{III} ₁₈ Mn ^{III} ₃ (PO ₄) ₁₄ " mit berechneten und beobachteten Werten für 4θ von 20 ausgewählten Reflexen.	227
Tabelle B34: Indizierung einer Guinieraufnahme (Cu-K _{α1}) von "β-Eu ^{III} TaV ₂ O ₆ " mit berechneten und beobachteten Werten für 4θ von 15 ausgewählten Reflexen.	228
Tabelle B35: Pulverdiffraktionsdaten (103 Reflexe) von Eu ^{III} ₇ O ₆ (PO ₄) ₃	229
Tabelle B36: Pulverdiffraktionsdaten (130 Reflexe) von Eu ^{III} ₈ O ₉ (PO ₄) ₂	230
Tabelle B37: Pulverdiffraktionsdaten (46 Reflexe) von „Phase X“.	231
Tabelle B38: Verwendete Chemikalien.	232

18.1 Tabellen mit anisotropen Auslenkungsparametern

Tabelle B1: $\text{Eu}^{\text{III}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$. Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] mit Standardabweichung.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Eu1	0,0026(3)	0,0034(4)	0,0040(4)	0	0,0014(3)	0
Eu2	0,0032(2)	0,0042(3)	0,0036(3)	0,0001(2)	0,0012(2)	-0,0008(2)
Eu3	0,0020(2)	0,0034(3)	0,0037(3)	0,0002(2)	0,0010(2)	-0,0006(2)
Eu4	0,0030(2)	0,0032(3)	0,0035(3)	0,0000(2)	0,0013(2)	-0,0002(2)
Eu5	0,0022(2)	0,0039(3)	0,0032(3)	0,0000(2)	0,0012(2)	-0,0001(2)
P1	0,0087(19)	0,006(2)	0,006(2)	0	0,006(2)	0
P2	0,0068(19)	0,004(2)	0,009(2)	0	0,005(2)	0
P3	0,0002(16)	0,003(2)	0,007(2)	0	0,000(2)	0
O1	0,007(4)	0,016(4)	0,002(4)	-0,002(3)	0,003(3)	-0,003(3)
O2 ^{a)}						
O3	0,006(5)	0,008(6)	0,011(6)	0	0,008(5)	0
O4	0,007(4)	0,011(4)	0,013(5)	0,000(3)	0,004(4)	0,005(3)
O5 ^{a)}						
O6	0,009(5)	0,005(5)	0,006(6)	0	-0,003(5)	0
O7	0,005(4)	0,007(4)	0,015(5)	0,002(3)	0,006(3)	-0,001(3)
O8	0,014(6)	0,002(5)	0,012(6)	0	0,009(5)	0
O9	0,013(6)	0,006(6)	0,007(6)	0	-0,008(5)	0
O10	0,004(4)	0,005(4)	0,009(4)	-0,001(3)	0,000(3)	-0,004(3)
O11 ^{a)}						
O12 ^{a)}						
O13 ^{a)}						
O14	0,007(5)	0,007(6)	0,015(7)	0	0,007(5)	0

^{a)} Auslenkungsparameter wurden isotrop verfeinert.

Tabelle B2: Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] (mit Standardabweichung) von Europium in $\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$. Alle anderen Atome wurden isotrop verfeinert.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Eu1	0,061(3)	0,016(3)	0,057(3)	0,002(10)	0,007(5)	0,00(1)

Tabelle B3: Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] (mit Standardabweichung) von Europium in *tt*- $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$. Alle anderen Atome wurden isotrop verfeinert.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Eu1	0,034(4)	0,039(4)	0,052(3)	0	0,025(11)	0

Tabelle B4: *ht*-Eu^{III}(PO₃)₃. Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] mit Standardabweichung.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Eu1	0,0123(2)	0,0135(1)	0,0149(2)	-0,0009(1)	0,0007(1)	-0,0006(1)
Eu2	0,0116(2)	0,0119(1)	0,0152(2)	-0,0009(1)	0,0013(1)	-0,0013(1)
P1	0,0131(7)	0,0107(7)	0,0191(9)	-0,0006(6)	0,0022(6)	0,0009(5)
P2	0,0128(7)	0,0132(7)	0,0140(8)	0,0002(5)	0,0008(6)	0,0020(5)
P3	0,0172(8)	0,0151(7)	0,0153(8)	0,0017(6)	0,0014(7)	0,0016(6)
P4	0,013(1)	0,0110(9)	0,018(1)	0	0,0014(9)	0
P5	0,0150(8)	0,0148(7)	0,0144(8)	0,0000(6)	0,0002(6)	-0,0005(5)
P6	0,0157(8)	0,0127(7)	0,0138(8)	-0,0005(6)	0,0010(6)	-0,0016(5)
P7	0,017(1)	0,0096(9)	0,020(1)	0	0,0017(9)	0
O1	0,024(3)	0,025(2)	0,028(3)	-0,002(2)	0,000(2)	-0,012(2)
O2	0,016(2)	0,020(2)	0,026(3)	-0,0001(18)	0,002(2)	0,002(2)
O3	0,037(3)	0,017(2)	0,019(3)	-0,007(2)	0,008(2)	-0,011(2)
O4	0,022(2)	0,023(2)	0,031(3)	0,007(2)	0,008(2)	0,006(2)
O5	0,023(3)	0,040(3)	0,023(3)	0,014(2)	-0,002(2)	-0,007(2)
O6	0,022(2)	0,030(2)	0,023(3)	-0,010(2)	-0,001(2)	0,007(2)
O7	0,016(2)	0,031(2)	0,018(2)	-0,010(2)	-0,003(2)	0,0004(18)
O8	0,029(3)	0,029(2)	0,025(3)	-0,001(2)	0,004(2)	0,011(2)
O9	0,032(3)	0,031(2)	0,020(3)	0,001(2)	-0,005(2)	-0,001(2)
O10	0,022(2)	0,020(2)	0,029(3)	-0,004(2)	0,000(2)	-0,008(2)
O11	0,015(2)	0,019(2)	0,014(2)	-0,005(2)	0,002(2)	-0,002(2)
O12	0,026(2)	0,021(2)	0,016(2)	0,003(2)	0,006(2)	0,005(2)
O13	0,017(2)	0,032(3)	0,019(3)	-0,0001(18)	0,000(2)	0,004(2)
O14	0,021(2)	0,022(2)	0,024(3)	0,006(2)	0,001(2)	-0,005(2)
O15	0,028(3)	0,018(2)	0,020(3)	-0,006(2)	0,008(2)	-0,009(2)
O16	0,020(2)	0,022(2)	0,018(2)	0,0001(17)	0,004(2)	0,0002(17)
O17	0,027(3)	0,023(2)	0,018(2)	0,0032(17)	-0,004(2)	-0,002(2)
O18	0,030(3)	0,031(3)	0,026(3)	-0,006(2)	0,002(2)	-0,015(2)

Tabelle B5: Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] (mit Standardabweichung) von Europium in Eu^{II}₃Eu^{III}(PO₄)₃. Alle anderen Atome wurden isotrop verfeinert.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Eu1	0,037(3)	0,015(2)	0,086(5)	-0,009(3)	-0,041(3)	0,007(2)
Eu2	0,017(2)	0,012(2)	0,014(2)	-0,001(1)	-0,007(1)	0,0003(13)
Eu3	0,019(2)	0,010(2)	0,013(2)	-0,005(2)	-0,007(2)	0,001(1)
Eu4	0,014(2)	0,021(2)	0,130(7)	0,033(3)	-0,018(4)	-0,005(2)
Eu5	0,020(2)	0,020(2)	0,013(2)	0,001(2)	0,003(2)	-0,005(1)
Eu6	0,020(2)	0,012(2)	0,007(2)	0,0002(16)	-0,001(1)	-0,001(1)

Tabelle B6: $\text{Eu}^{\text{II}}_{10-x}\text{Eu}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}$ ($x \approx 1,5$). Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] mit Standardabweichung.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Eu1	0,0196(4)	0,0196(4)	0,0250(6)	0	0	0,0098(2)
Eu2	0,0147(4)	0,0139(4)	0,0107(4)	0	0	0,0083(3)
P1	0,0119(14)	0,0085(13)	0,0106(15)	0	0	0,005(1)
O1	0,032(6)	0,027(6)	0,014(6)	0	0	0,025(5)
O2	0,009(4)	0,026(6)	0,038(7)	0	0	0,006(4)
O3	0,038(5)	0,018(4)	0,011(3)	-0,004(3)	-0,002(3)	0,014(3)
O4 ^{a)}						

^{a)} Auslenkungsparameter wurden isotrop verfeinert.

Tabelle B7: $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$. Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] mit Standardabweichung.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Eu1	0,0421(6)	0,0421(6)	0,0051(6)	0	0	0,0210(3)
Eu2	0,0410(6)	0,0410(6)	0,0055(6)	0	0	0,0205(3)
Ti1	0,0049(7)	0,0049(7)	0,004(1)	0	0	0,0025(3)
Ti2	0,0047(7)	0,0047(7)	0,005(1)	0	0	0,0023(3)
P1	0,0033(9)	0,0035(9)	0,0054(8)	-0,0009(7)	-0,0007(7)	0,0018(7)
O1	0,016(4)	0,016(4)	0,009(3)	0,005(3)	-0,003(3)	-0,011(3)
O2	0,053(6)	0,021(4)	0,016(4)	0,010(3)	0,003(4)	0,023(4)
O3	0,054(6)	0,030(5)	0,011(4)	-0,008(3)	-0,001(4)	0,032(4)
O4	0,014(3)	0,013(4)	0,016(4)	0,001(3)	-0,004(3)	-0,013(3)

Tabelle B8: " $\text{Eu}^{\text{II}}_{13}\text{Eu}^{\text{III}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{12}$ ". Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] mit Standardabweichung.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Eu1	0,0351(5)	0,0351(5)	0,0351(5)	-0,0056(3)	-0,0056(3)	-0,0056(3)
Ti1	0,0327(15)	0,0327(15)	0,0327(15)	-0,0005(13)	-0,0005(13)	-0,0005(13)
P1	0,0221(12)	0,0329(8)	0,0329(8)	0	0	0
O1	0,048(5)	0,056(7)	0,114(11)	-0,039(7)	-0,021(7)	-0,006(5)
O2	0,059(17)	0,057(17)	0,11(2)	0,003(18)	-0,02(2)	-0,017(13)

18.2 Indizierungen von Guinieraufnahmen

Tabelle B9: Indizierung einer Guinieraufnahme (Cu-K α_1) von Eu^{III}₃O₃(PO₄) mit berechneten und beobachteten Werten für 4 θ von 22 ausgewählten Reflexen (*hkl*).

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	4 θ_{theo} /°	4 θ_{beob} /°	Δ ^{a)}	<i>I</i> _{theo} ^{b)}	<i>I</i> _{beob} ^{b)}	<i>d</i> _{theo} /Å
0	2	0	27,360	27,344	0,02	666	249	6,4675
0	0	2	30,776	30,692	0,10	45	33	5,7532
1	1	-3	46,057	46,038	0,03	311	276	3,8588
3	3	0	60,521	60,552	0,07	1000	1000	2,9510
1	3	-3	60,559	60,592	0,07	948	1000	2,9492
4	0	-3	62,475	62,493	0,04	393	459	2,8609
2	0	3	62,498	62,513	0,03	428	459	2,8599
4	2	-3	68,486	68,495	0,02	64	56	2,6164
2	2	3	68,507	68,535	0,07	79	73	2,6156
0	4	3	72,612	72,616	0,01	26	26	2,4723
3	5	0	82,772	82,734	0,11	100	102	2,1798
1	5	-3	82,801	82,814	0,04	106	102	2,1791
0	6	0	83,735	83,734	0,00	166	85	2,1558
2	4	3	84,290	84,294	0,01	98	110	2,1423
6	0	0	89,485	89,490	0,02	183	158	2,0238
2	0	-6	89,593	89,590	0,01	175	158	2,0214
4	6	-3	106,301	106,311	0,04	162	167	1,7217
2	6	3	106,316	106,311	0,02	167	167	1,7215
7	3	-3	109,947	109,945	0,01	126	269	1,6689
5	3	3	109,976	109,965	0,04	159	269	1,6685
5	3	-6	110,016	110,005	0,04	130	269	1,6679
1	3	6	110,045	110,045	0,00	149	269	1,6675

^{a)} $\Delta = |\sin^2 \theta_{\text{theo}} - \sin^2 \theta_{\text{beob}}| \cdot 1000$. ^{b)} Die Intensität des stärksten Reflexes ist auf 1000 normiert.

Tabelle B10: Indizierung einer Guinieraufnahme (Cu-K α_1) von Eu^{III}₂P₄O₁₃ mit berechneten und beobachteten Werten für 4 θ von 26 ausgewählten Reflexen (*hkl*).

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	4 θ_{theo} /°	4 θ_{beob} /°	Δ ^{a)}	<i>I</i> _{theo} ^{b)}	<i>I</i> _{beob} ^{b)}	<i>d</i> _{theo} /Å
2	0	1	28,778	28,787	0,01	526	557	6,1503
1	1	1	33,862	33,873	0,01	121	148	5,2322
4	0	0	40,533	40,555	0,03	724	718	4,3780
3	1	1	44,451	44,465	0,02	56	108	3,9963
4	0	1	45,501	45,522	0,04	523	527	3,9053
1	1	2	49,271	49,271	0,00	719	865	3,6106
0	2	0	50,173	50,169	0,01	1000	1000	3,5467
3	1	2	57,190	57,209	0,04	43	56	3,1190
2	2	1	58,076	58,086	0,02	135	224	3,0724
6	0	0	61,208	61,217	0,02	100	153	2,9187
6	0	1	64,696	64,707	0,03	143	336	2,7652
4	2	0	64,921	64,907	0,03	247	336	2,7558
1	1	3	67,902	67,898	0,01	292	513	2,6382
5	1	2	70,604	70,590	0,04	163	256	2,5402
3	1	3	74,014	74,000	0,04	275	468	2,4270
7	1	1	79,125	79,124	0,00	81	465	2,2760
6	2	1	82,736	82,734	0,01	69	131	2,1807
1	3	2	87,839	87,838	0,00	264	401	2,0598
4	0	4	93,716	93,720	0,01	55	103	1,9372
0	2	4	98,707	98,704	0,01	27	54	1,8449
5	3	2	102,275	102,273	0,01	130	247	1,7847
0	4	0	102,977	102,970	0,02	86	163	1,7733
10	0	0	104,376	104,366	0,04	40	125	1,7512
3	3	3	104,836	104,844	0,03	131	254	1,7441
7	3	1	108,780	108,792	0,04	51	80	1,6854
4	4	0	111,782	111,782	0,00	31	77	1,6436

^{a)} $\Delta = |\sin^2 \theta_{\text{theo}} - \sin^2 \theta_{\text{beob}}| \cdot 1000$. ^{b)} Die Intensität des stärksten Reflexes ist auf 1000 normiert.

Tabelle B11: Indizierung einer Guinieraufnahme (Cu-K α_1) von *tt*-Eu^{III}(PO₃)₃ mit berechneten und beobachteten Werten für 4 θ von 22 ausgewählten Reflexen (*hkl*).

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	4 θ_{theo} /°	4 θ_{beob} /°	Δ ^{a)}	<i>I</i> _{theo} ^{b)}	<i>I</i> _{beob} ^{b)}	<i>d</i> _{theo} /Å
1	1	0	26,325	26,318	0,01	409	212	6,7205
2	0	0	32,015	32,010	0,01	795	504	5,5319
1	1	1	36,037	36,045	0,01	448	314	4,9188
2	0	1	40,413	40,398	0,02	447	451	4,3908
0	2	0	41,966	41,916	0,08	1000	1000	4,2301
3	1	0	52,679	52,680	0,00	740	756	3,3807
1	1	2	56,075	56,095	0,04	159	117	3,1797
2	2	1	58,583	58,551	0,07	629	563	3,0464
4	0	0	64,677	64,721	0,10	80	81	2,7660
1	3	0	65,487	65,520	0,08	164	148	2,7327
1	3	1	70,164	70,173	0,02	364	339	2,5557
3	1	2	72,762	72,768	0,02	277	334	2,4674
1	1	3	79,511	79,537	0,07	155	173	2,2653
3	3	0	80,443	80,455	0,03	100	100	2,2402
4	2	1	81,806	81,833	0,08	242	234	2,2044
0	2	3	86,439	86,445	0,02	160	169	2,0915
5	1	1	88,170	88,162	0,02	66	52	2,0524
2	4	0	91,790	91,796	0,02	171	169	1,9756
2	2	3	92,746	92,734	0,04	269	330	1,9563
2	4	2	105,559	105,551	0,03	137	53	1,7330
4	2	3	109,991	109,982	0,03	151	137	1,6682
5	3	2	117,688	117,668	0,08	84	77	1,5680

^{a)} $\Delta = |\sin^2 \theta_{\text{theo}} - \sin^2 \theta_{\text{beob}}| \cdot 1000$. ^{b)} Die Intensität des stärksten Reflexes ist auf 1000 normiert.

Tabelle B12: Indizierung einer Guinieraufnahme (Cu-K α_1) von *ht*-Eu^{III}(PO₃)₃ mit berechneten und beobachteten Werten für 4 Θ von 20 ausgewählten Reflexen (*hkl*).

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	4 Θ_{theo} /°	4 Θ_{beob} /°	Δ ^{a)}	<i>I</i> _{theo} ^{b)}	<i>I</i> _{beob} ^{b)}	<i>d</i> _{theo} /Å
2	2	0	30,434	30,411	0,03	31	71	5,8175
0	2	1	31,534	31,513	0,03	404	278	5,6157
0	0	2	35,260	35,257	0,00	249	197	5,0263
4	2	-1	42,986	42,964	0,04	1000	1000	4,1309
4	2	1	45,894	45,906	0,02	296	313	3,8723
2	2	2	48,105	48,108	0,01	194	303	3,6968
4	0	2	49,886	49,889	0,01	209	192	3,5668
0	4	0	52,606	52,611	0,01	45	55	3,3853
0	2	3	59,445	59,454	0,02	207	195	3,0032
4	4	0	61,422	61,415	0,02	162	190	2,9087
8	0	-2	68,745	68,756	0,03	73	141	2,6068
4	4	-2	69,352	69,357	0,01	127	143	2,5847
4	2	3	70,362	70,357	0,01	106	129	2,5487
8	2	1	72,597	72,597	0,00	54	62	2,4728
4	4	2	73,128	73,137	0,02	50	46	2,4554
4	0	-4	74,763	74,757	0,02	37	56	2,4036
0	6	1	81,897	81,896	0,00	71	116	2,2021
8	4	0	82,884	82,876	0,02	101	175	2,1770
4	6	1	88,911	88,914	0,01	47	61	2,0361
4	4	4	98,510	98,509	0,00	54	86	1,8484

^{a)} $\Delta = |\sin^2 \theta_{\text{theo}} - \sin^2 \theta_{\text{beob}}| \cdot 1000$. ^{b)} Die Intensität des stärksten Reflexes ist auf 1000 normiert.

Tabelle B13: Indizierung einer Guinieraufnahme (Cu-K α_1) von Eu^{II}₃Eu^{III}(PO₄)₃ mit berechneten und beobachteten Werten für 4 θ von 32 ausgewählten Reflexen (hkl).

h	k	l	$4\theta_{\text{theo}} / ^\circ$	$4\theta_{\text{beob}} / ^\circ$	Δ ^{a)}	I_{theo} ^{b)}	I_{beob} ^{b)}	$d_{\text{theo}} / \text{\AA}$
2	0	2	42,277	42,270	0,01	114	156	4,1993
0	6	2	42,554	42,550	0,01	107	145	4,1723
3	3	1	42,939	42,930	0,01	249	216	4,1353
1	9	1	43,483	43,470	0,02	245	184	4,0842
2	6	2	49,383	49,371	0,02	444	345	3,6025
4	0	0	49,829	49,831	0,00	138	128	3,5708
0	12	0	50,771	50,771	0,00	123	150	3,5056
1	3	3	54,480	54,471	0,02	836	834	3,2710
3	9	1	56,150	56,131	0,04	1000	1000	3,1756
3	3	3	65,176	65,169	0,02	341	337	2,7454
1	9	3	65,547	65,549	0,00	283	310	2,7302
4	6	2	65,978	65,979	0,00	285	300	2,7129
5	3	1	66,235	66,228	0,02	147	238	2,7027
2	12	2	66,527	66,528	0,00	209	217	2,6911
1	15	1	67,327	67,328	0,00	170	135	2,6601
5	3	3	82,905	82,898	0,02	116	109	2,1765
6	0	2	83,409	83,417	0,02	77	84	2,1639
1	15	3	83,809	83,817	0,02	111	119	2,1540
0	18	2	84,754	84,756	0,01	64	69	2,1311
4	0	4	86,086	86,095	0,03	100	94	2,0997
0	12	4	86,671	86,674	0,01	92	75	2,0862
6	6	2	87,486	87,493	0,02	242	213	2,0677
2	18	2	88,638	88,652	0,04	223	183	2,0421
1	3	5	89,041	89,032	0,03	174	138	2,0333
4	6	4	90,065	90,070	0,02	175	130	2,0114
2	12	4	90,489	90,490	0,00	146	134	2,0025
5	9	3	90,949	90,949	0,00	168	166	1,9929
7	3	1	91,473	91,469	0,01	180	278	1,9821
3	15	3	91,510	91,509	0,00	174	278	1,9813
5	15	1	92,309	92,308	0,00	152	130	1,9651
1	21	1	93,139	93,127	0,04	170	134	1,9485

^{a)} $\Delta = |\sin^2 \theta_{\text{theo}} - \sin^2 \theta_{\text{beob}}| \cdot 1000$. ^{b)} Die Intensität des stärksten Reflexes ist auf 1000 normiert.

Tabelle B14: Indizierung einer Guinieraufnahme (Cu-K α_1) von Eu^{III}₇O₆(PO₄)₃ mit berechneten und beobachteten Werten für 4 θ von 15 ausgewählten Reflexen (hkl).

h	k	l	$4\theta_{\text{theo}} / ^\circ$	$4\theta_{\text{beob}} / ^\circ$	Δ ^{a)}	I_{Lit} ^{b,c)}	I_{beob} ^{b)}	$d_{\text{theo}} / \text{Å}$
2	0	0	19,941	19,802	0,10	40	36	8,8637
2	0	-2	24,519	24,488	0,03	180	215	7,2133
0	0	2	27,368	27,399	0,03	20	100	6,4657
2	0	1	29,313	29,393	0,09	20	36	6,0386
1	2	0	30,155	30,290	0,15	30	42	5,8709
3	1	0	33,187	33,102	0,11	70	68	5,3379
2	3	0	47,323	47,403	0,14	59	33	3,7570
3	0	-4	47,722	47,822	0,18	79	65	3,7260
4	0	-4	49,325	49,259	0,12	40	38	3,6067
4	1	-4	51,389	51,433	0,08	140	120	3,4641
4	3	-1	55,691	55,703	0,02	899	795	3,2012
3	3	-3	56,781	56,741	0,08	120	150	3,1410
0	3	3	59,736	59,734	0,00	1000	1000	2,9889
2	0	-5	61,545	61,530	0,03	250	235	2,9030
1	4	-3	68,768	68,736	0,08	300	385	2,6060

^{a)} $\Delta = |\sin^2 \theta_{\text{theo}} - \sin^2 \theta_{\text{beob}}| \cdot 1000$. ^{b)} Die Intensität des stärksten Reflexes ist auf 1000 normiert. ^{c)} Werte für Nd^{III}₇O₆(PO₄)₃ (SERRA *et al.*).^[43]

Tabelle B15: Indizierung einer Guinieraufnahme (Cu-K α_1) von Eu^{III}₇O₆(PO₄)₃ { $a = 20,646(1) \text{ Å}$, $b = 12,844(1) \text{ Å}$, $c = 14,915(1) \text{ Å}$, $\beta = 119,76(1)^\circ$ (s. Abb. 4.3)} mit berechneten und beobachteten Werten für 4 θ von 10 ausgewählten Reflexen (hkl). Die Indizierung erfolgte mit Hilfe des Programms DICVOL^[646] (FULLPROF-Softwarepaket).

h	k	l	$4\theta_{\text{theo}} / ^\circ$	$4\theta_{\text{beob}} / ^\circ$	Δ ^{a)}	I_{beob} ^{b)}	$d_{\text{theo}} / \text{Å}$
1	1	1	24,73	24,73	0,00	100	7,1527
1	3	-3	56,048	56,048	0,00	376	3,1813
2	4	0	59,136	59,136	0,00	783	3,0186
3	0	-5	60,102	60,102	0,00	1000	2,9713
7	1	-4	65,658	65,658	0,00	157	2,7259
2	1	4	69,074	69,074	0,00	48	2,5948
0	6	0	84,446	84,596	0,15	172	2,1386
3	6	-3	92,862	92,82	0,04	21	1,9541
5	3	-7	95,37	95,258	0,11	155	1,9056
5	2	5	109,884	109,974	0,09	188	1,6698

^{a)} $\Delta = |4\theta_{\text{theo}} - 4\theta_{\text{beob}}|$. ^{b)} Die Intensität des stärksten Reflexes ist auf 1000 normiert.

Tabelle B16: Indizierung einer Guinieraufnahme (Cu-K α_1) von Eu^{III}O₉(PO₄)₂ mit berechneten und beobachteten Werten für 4 Θ von 15 ausgewählten Reflexen (hkl).

h	k	l	$4\Theta_{\text{theo}} / ^\circ$	$4\Theta_{\text{beob}} / ^\circ$	Δ ^{a)}	$I_{\text{Lit}}^{\text{b,c)}$	$I_{\text{beob}}^{\text{b)}$	$d_{\text{theo}} / \text{Å}$
1	1	0	18,845	18,846	0,00	139	144	9,3778
2	1	0	25,107	25,146	0,04	111	96	7,0452
0	1	2	32,011	32,045	0,04	58	66	5,5327
2	1	2	42,970	42,975	0,01	159	117	4,1324
0	3	1	50,990	51,034	0,08	99	92	3,4908
5	0	1	55,500	55,544	0,09	849	789	3,2120
0	3	2	56,458	56,561	0,21	299	297	3,1586
3	2	2	57,987	57,898	0,19	749	692	3,0770
1	3	2	59,274	59,155	0,26	1000	1000	3,0116
1	0	4	60,299	60,253	0,10	120	230	2,9616
1	1	4	62,547	62,628	0,18	182	275	2,8577
3	0	-5	63,084	63,087	0,01	200	196	2,8340
4	0	-5	63,793	63,786	0,02	120	152	2,8033
5	0	-5	65,970	65,961	0,02	400	435	2,7132
4	3	1	67,752	67,757	0,01	450	417	2,6439

^{a)} $\Delta = |\sin^2 \theta_{\text{theo}} - \sin^2 \theta_{\text{beob}}| \cdot 1000$. ^{b)} Die Intensität des stärksten Reflexes ist auf 1000 normiert. ^{c)} Werte für Gd^{III}O₉(PO₄)₂ (SERRA *et al.* [43]).

Tabelle B17: Indizierung einer Guinieraufnahme (Cu-K α_1) von Eu^{III}O₉(PO₄)₂ $\{a = 20,408(1) \text{ Å}, b = 10,811(1) \text{ Å}, c = 14,250(1) \text{ Å}, \beta = 117,43(1)^\circ$ (s. Abb. 4.3)} mit berechneten und beobachteten Werten für 4 Θ von 12 ausgewählten Reflexen (hkl). Die Indizierung erfolgte mit Hilfe des Programms DICVOL [646] (FULLPROF-Softwarepaket).

h	k	l	$4\Theta_{\text{theo}} / ^\circ$	$4\Theta_{\text{beob}} / ^\circ$	Δ ^{a)}	$I_{\text{beob}}^{\text{b)}$	$d_{\text{theo}} / \text{Å}$
1	1	0	19,064	19,064	0,00	174	9,2712
0	2	2	43,244	43,244	0,00	122	4,1067
2	3	-2	55,874	55,874	0,00	793	3,1911
4	0	2	58,102	58,222	0,12	701	3,0712
3	2	2	59,446	59,434	0,01	1000	3,0033
0	4	0	66,262	66,282	0,02	437	2,7017
2	0	4	68,096	68,096	0,00	417	2,6310
6	2	3	94,874	94,874	0,00	395	1,9149
1	1	-7	98,006	97,918	0,09	240	1,8574
0	6	0	101,264	101,262	0,00	189	1,8014
0	3	7	113,952	114,022	0,07	190	1,6149
1	0	9	138,728	138,798	0,07	81	1,3537

^{a)} $\Delta = |4\theta_{\text{theo}} - 4\theta_{\text{beob}}|$. ^{b)} Die Intensität des stärksten Reflexes ist auf 1000 normiert.

Tabelle B18: Indizierung einer Guinieraufnahme (Cu-K α_1) von Eu^{III}P₅O₁₄ ^[21] {RG: *P2₁/c* (Nr.14), s. Tab. 4.14} mit berechneten und beobachteten Werten für 4θ von 18 ausgewählten Reflexen (*hkl*).

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{theo}} / ^\circ$	$4\theta_{\text{beob}} / ^\circ$	Δ ^{a)}	I_{theo} ^{b)}	I_{beob} ^{b)}	$d_{\text{theo}} / \text{\AA}$
1	0	0	20,238	20,102	0,10	96	41	8,7339
0	1	1	24,082	23,989	0,08	181	128	7,3438
0	0	2	27,358	27,274	0,09	142	89	6,4679
1	1	0	28,359	28,255	0,11	137	97	6,2408
1	1	-2	39,393	39,366	0,04	328	390	4,5034
1	1	2	39,612	39,587	0,04	266	329	4,4788
2	0	0	40,637	40,587	0,07	362	136	4,3670
1	2	1	46,859	46,830	0,05	279	328	3,7936
0	2	2	48,436	48,430	0,01	1000	1000	3,6719
2	0	-2	48,973	48,950	0,04	256	255	3,6322
2	0	2	49,329	49,330	0,00	370	243	3,6064
2	2	0	57,164	57,189	0,05	181	148	3,1204
2	1	-3	61,363	61,367	0,01	402	516	2,9115
2	1	3	61,797	61,787	0,02	343	433	2,8915
0	2	4	68,437	68,462	0,06	116	143	2,6182
3	1	-2	70,291	70,300	0,02	56	69	2,5512
3	1	2	70,676	70,699	0,06	41	35	2,5378
3	1	4	86,278	86,274	0,01	100	97	2,0952

^{a)} $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{theo}} - \sin^2\theta_{\text{beob}}| \cdot 1000$. ^{b)} Die Intensität des stärksten Reflexes ist auf 1000 normiert.

Tabelle B19: Indizierung einer Guinieraufnahme (Cu-K α_1) von Eu^{III}(PO₄)₂ mit berechneten und beobachteten Werten für 4 Θ von 21 ausgewählten Reflexen (*hkl*).

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	4 Θ_{theo} /°	4 Θ_{beob} /°	Δ ^{a)}	<i>I</i> _{theo} ^{b)}	<i>I</i> _{beob} ^{b)}	<i>d</i> _{theo} /Å
0	0	3	26,750	26,719	0,03	25	25	6,6143
1	0	1	39,017	38,997	0,03	255	180	4,5464
1	0	2	42,009	42,032	0,04	42	35	4,2258
1	0	4	52,366	52,356	0,02	252	180	3,4006
1	0	5	59,021	59,046	0,05	1000	1000	3,0243
1	1	0	66,389	66,397	0,02	849	837	2,6966
2	0	1	77,587	77,564	0,06	63	65	2,3193
0	0	9	81,792	81,800	0,02	103	134	2,2048
2	0	4	85,520	85,476	0,13	159	173	2,1129
1	1	6	86,507	86,516	0,02	81	104	2,0899
2	0	5	90,004	90,012	0,03	362	407	2,0127
1	0	10	99,782	99,785	0,01	214	263	1,8263
2	0	7	101,196	101,204	0,03	24	35	1,8024
2	1	1	103,918	103,902	0,05	54	56	1,7584
1	1	9	107,300	107,300	0,00	154	160	1,7069
2	1	5	114,101	114,117	0,06	253	276	1,6129
3	0	0	118,612	118,635	0,08	135	145	1,5569
2	0	10	122,490	122,494	0,01	86	98	1,5121
1	0	14	138,420	138,411	0,04	41	42	1,3563
2	2	0	139,360	139,351	0,04	109	111	1,3483
2	1	10	142,931	142,931	0,00	134	141	1,3189

^{a)} $\Delta = |\sin^2 \theta_{\text{theo}} - \sin^2 \theta_{\text{beob}}| \cdot 1000$. ^{b)} Die Intensität des stärksten Reflexes ist auf 1000 normiert.

Tabelle B20: Indizierung einer Guinieraufnahme (Cu-K α_1) von "Eu^{III}₁₃Eu^{III}₂Ti^{IV}(PO₄)₁₂" { $a = 10,1127(3)$ Å (s. Abb. 9.3)} mit berechneten und beobachteten Werten für 4Θ von 13 ausgewählten Reflexen (hkl).

h	k	l	$4\Theta_{\text{theo}} / ^\circ$	$4\Theta_{\text{beob}} / ^\circ$	$\Delta^{\text{a)}$	$I_{\text{theo}}^{\text{b)}$	$I_{\text{beob}}^{\text{b)}$	$d_{\text{theo}} / \text{Å}$
2	1	1	43,011	43,016	0,01	376	213	4,1285
2	2	0	49,764	49,761	0,01	324	227	3,5754
3	1	0	55,750	55,745	0,01	1000	1000	3,1979
3	2	1	66,233	66,229	0,01	525	535	2,7027
3	3	2	83,727	83,730	0,01	138	178	2,1560
4	2	2	87,638	87,669	0,09	240	250	2,0642
4	3	1	91,415	91,409	0,02	509	538	1,9833
5	3	2	112,014	112,017	0,01	158	166	1,6405
6	2	0	115,192	115,215	0,08	83	94	1,5990
5	4	1	118,315	118,312	0,01	129	135	1,5604
4	4	4	127,401	127,402	0,00	59	59	1,4596
6	3	3	136,144	136,131	0,05	84	94	1,3762
6	4	2	138,996	138,987	0,04	60	61	1,3514

^{a)} $\Delta = |\sin^2 \theta_{\text{theo}} - \sin^2 \theta_{\text{beob}}| \cdot 1000$. ^{b)} Die Intensität des stärksten Reflexes ist auf 1000 normiert.

Tabelle B21: Indizierung einer Guinieraufnahme (Cu-K α_1) von "Eu^{III}_{1/3}Ti^{IV}₂(PO₄)₃" (s. Abb. 9.1) mit berechneten und beobachteten Werten für 4Θ von 11 ausgewählten Reflexen (hkl).

h	k	l	$4\Theta_{\text{theo}} / ^\circ$	$4\Theta_{\text{beob}} / ^\circ$	$\Delta^{\text{a)}$	$I_{\text{theo}}^{\text{b)}$	$I_{\text{beob}}^{\text{b)}$	$d_{\text{theo}} / \text{Å}$
0	0	3	23,962	23,949	0,01	181	121	7,3804
1	0	1	25,840	25,810	0,03	389	224	6,8460
1	0	2	29,331	29,372	0,05	43	106	6,0350
1	0	4	40,439	40,336	0,16	104	104	4,3881
1	1	0	42,721	42,696	0,04	482	388	4,1562
1	0	5	47,135	47,177	0,07	97	71	3,7717
1	1	3	49,121	49,118	0,01	1000	1000	3,6215
2	0	4	59,156	59,179	0,05	161	254	3,0175
1	1	6	64,834	64,840	0,01	653	618	2,7595
2	1	1	66,288	66,300	0,03	176	162	2,7006
2	2	6	100,700	100,694	0,02	179	174	1,8107

^{a)} $\Delta = |\sin^2 \theta_{\text{theo}} - \sin^2 \theta_{\text{beob}}| \cdot 1000$. ^{b)} Die Intensität des stärksten Reflexes ist auf 1000 normiert.

Tabelle B22: Indizierung einer Guinieraufnahme (Cu-K α_1) von Eu^{II}_{1/2}Ti^{IV}₂(PO₄)₃ (s. Abb. 9.1) mit berechneten und beobachteten Werten für 4 θ von 23 ausgewählten Reflexen (hkl).

h	k	l	$4\theta_{\text{theo}} / ^\circ$	$4\theta_{\text{beob}} / ^\circ$	Δ ^{a)}	I_{theo} ^{b)}	I_{beob} ^{b)}	$d_{\text{theo}} / \text{\AA}$
0	0	3	23,447	23,429	0,02	318	170	7,5421
1	0	1	25,838	25,790	0,05	663	339	6,8467
1	0	2	29,189	29,151	0,04	1	22	6,0642
1	1	0	42,813	42,796	0,03	660	518	4,1474
1	0	5	46,422	46,417	0,01	178	119	3,8289
1	1	3	48,946	48,938	0,02	1000	1000	3,6341
2	0	2	52,012	51,998	0,03	134	116	3,4233
2	0	4	58,865	58,839	0,05	71	121	3,0321
1	0	7	60,591	60,580	0,03	70	51	2,9477
1	1	6	64,102	64,100	0,01	836	991	2,7901
2	1	1	66,410	66,400	0,02	188	159	2,6957
2	1	2	67,851	67,860	0,02	127	138	2,6401
2	1	5	77,279	77,279	0,00	87	75	2,3282
3	0	3	78,899	78,919	0,06	87	80	2,2822
2	0	8	81,128	81,119	0,02	52	67	2,2221
1	1	9	83,978	83,999	0,06	99	110	2,1499
2	1	7	86,985	86,978	0,02	107	119	2,0790
3	0	6	89,594	89,597	0,01	109	122	2,0214
2	2	3	90,631	90,637	0,02	70	56	1,9995
2	1	8	92,629	92,637	0,02	125	170	1,9587
2	2	6	100,324	100,314	0,03	225	245	1,8171
3	1	8	112,891	112,889	0,01	92	100	1,6288
4	1	0	117,724	117,726	0,01	129	123	1,5676

^{a)} $\Delta = |\sin^2 \theta_{\text{theo}} - \sin^2 \theta_{\text{beob}}| \cdot 1000$. ^{b)} Die Intensität des stärksten Reflexes ist auf 1000 normiert.

Tabelle B23: Indizierung einer Guinieraufnahme (Cu-K α_1) von Eu^{II}Ti^{III}Ti^{IV}(PO₄)₃ (s. Abb. 9.1) mit berechneten und beobachteten Werten für 4 θ von 26 ausgewählten Reflexen (hkl).

h	k	l	$4\theta_{\text{theo}} / ^\circ$	$4\theta_{\text{beob}} / ^\circ$	$\Delta^{\text{a)}$	$I_{\text{theo}}^{\text{b)}$	$I_{\text{beob}}^{\text{b)}$	$d_{\text{theo}} / \text{\AA}$
1	0	2	28,813	28,767	0,05	320	145	6,1430
1	0	4	39,668	39,637	0,05	79	33	4,4725
1	1	0	42,012	42,038	0,04	909	716	4,2255
0	0	6	47,196	47,202	0,01	32	41	3,7669
1	1	3	48,256	48,263	0,01	533	620	3,6854
2	0	2	51,130	51,145	0,03	305	227	3,4814
1	1	6	63,595	63,591	0,01	1000	1000	2,8118
2	1	1	65,167	65,172	0,01	66	93	2,7457
1	0	8	67,971	67,993	0,06	118	106	2,6356
2	1	4	72,244	72,255	0,03	97	70	2,4845
3	0	0	73,620	73,635	0,04	329	273	2,4396
2	0	8	80,590	80,597	0,02	102	106	2,2363
1	1	9	83,615	83,598	0,05	89	99	2,1588
2	1	7	86,041	86,019	0,07	11	31	2,1007
3	0	6	88,385	88,399	0,04	159	155	2,0477
2	2	3	88,998	89,019	0,06	12	24	2,0343
2	1	8	91,744	91,759	0,05	218	219	1,9765
2	2	6	98,835	98,840	0,02	314	308	1,8427
3	2	2	110,527	110,519	0,03	59	45	1,6608
3	1	8	111,425	111,419	0,02	120	117	1,6485
4	1	0	115,340	115,358	0,06	181	148	1,5971
4	0	8	120,411	120,416	0,02	58	56	1,5357
2	0	14	125,729	125,735	0,02	71	74	1,4770
4	1	6	126,363	126,354	0,03	189	146	1,4704
2	1	14	134,136	134,131	0,02	72	75	1,3943
3	3	6	142,886	142,867	0,08	37	31	1,3193

^{a)} $\Delta = |\sin^2 \theta_{\text{theo}} - \sin^2 \theta_{\text{beob}}| \cdot 1000$. ^{b)} Die Intensität des stärksten Reflexes ist auf 1000 normiert.

Tabelle B24: Hexagonale Indizierung einer Guinieraufnahme (Cu-K α_1) von „Phase X“ { $a = 14,721(3)$ Å, $c = 7,118(2)$ Å (s. Abb. 9.4)} mit berechneten und beobachteten Werten für 4Θ von 20 ausgewählten Reflexen (hkl). Die Indizierung erfolgte mit Hilfe des Programms DICVOL [646] (FULLPROF-Softwarepaket).

h	k	l	$4\Theta_{\text{theo}} / ^\circ$	$4\Theta_{\text{beob}} / ^\circ$	Δ ^{a)}	I_{beob} ^{b)}	$d_{\text{theo}} / \text{Å}$
1	1	0	24,010	24,012	0,00	82	7,3658
1	0	1	28,460	28,464	0,00	94	6,2183
1	1	1	34,614	34,646	0,03	62	5,1151
3	0	0	41,756	41,776	0,02	765	4,2493
3	0	1	48,732	48,738	0,00	1000	3,6496
2	2	1	54,496	54,508	0,01	191	3,2695
1	1	2	55,624	55,584	0,04	92	3,2074
3	1	1	56,296	56,288	0,00	72	3,1681
4	1	0	64,280	64,272	0,00	223	2,7831
3	0	2	65,574	65,564	0,01	968	2,7297
3	3	0	73,174	73,168	0,00	378	2,4543
1	0	3	77,112	77,084	0,03	92	2,3340
4	1	2	82,284	82,276	0,00	201	2,1925
6	0	2	99,882	99,858	0,02	320	1,8251
5	2	2	103,124	103,092	0,03	81	1,7716
4	2	3	108,410	108,514	0,10	62	1,6893
6	3	0	114,616	114,584	0,03	172	1,6068
5	2	3	119,394	119,380	0,01	101	1,5479
6	3	2	126,968	126,938	0,03	169	1,4645
3	3	4	129,288	129,290	0,00	99	1,4407

^{a)} $\Delta = |4\theta_{\text{theo}} - 4\theta_{\text{beob}}|$. ^{b)} Die Intensität des stärksten Reflexes ist auf 1000 normiert.

Tabelle B25: Indizierung einer Guinieraufnahme (Cu-K α_1) von „Eu^{III}₁₃Eu^{III}₂Zr^{IV}(PO₄)₁₂“ { $a = 10,1297(3)$ Å (s. Exp. Nr. 9 in Tab. 12.1)} mit berechneten und beobachteten Werten für 4Θ von 13 ausgewählten Reflexen (hkl).

h	k	l	$4\Theta_{\text{theo}} / ^\circ$	$4\Theta_{\text{beob}} / ^\circ$	Δ ^{a)}	I_{theo} ^{b)}	I_{beob} ^{b)}	$d_{\text{theo}} / \text{Å}$
2	1	1	42,938	42,900	0,06	515	210	4,1354
2	2	0	49,679	49,661	0,03	329	249	3,5814
3	1	0	55,654	55,641	0,03	1000	1000	3,2033
3	2	1	66,119	66,102	0,04	572	415	2,7073
3	3	2	83,580	83,601	0,06	106	177	2,1597
4	2	2	87,483	87,481	0,01	253	277	2,0677
4	3	1	91,252	91,240	0,04	487	511	1,9866
5	3	2	111,809	111,816	0,03	149	175	1,6433
6	2	0	114,980	114,975	0,02	81	85	1,6016
5	4	1	118,097	118,115	0,07	119	133	1,5630
4	4	4	127,162	127,172	0,04	52	63	1,4621
6	3	3	135,884	135,869	0,06	65	96	1,3785
6	4	2	138,729	138,727	0,01	45	57	1,3536

^{a)} $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{theo}} - \sin^2\theta_{\text{beob}}| \cdot 1000$. ^{b)} Die Intensität des stärksten Reflexes ist auf 1000 normiert.

Tabelle B26: Indizierung einer Guinieraufnahme (Cu-K α_1) von "Eu^{II}₁₃Eu^{III}₂Hf^{IV}(PO₄)₁₂" {*a* = 10,1289 (3) Å (s. Exp. Nr. 10 in Tab. 12.1)} mit berechneten und beobachteten Werten für 4 Θ für 13 ausgewählte Reflexe (*hkl*).

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	4 Θ _{theo} /°	4 Θ _{beob} /°	Δ ^{a)}	<i>I</i> _{theo} ^{b)}	<i>I</i> _{beob} ^{b)}	<i>d</i> _{theo} /Å
2	1	1	42,941	42,920	0,03	689	250	4,1351
2	2	0	49,683	49,661	0,04	330	235	3,5811
3	1	0	55,659	55,661	0,01	1000	1000	3,2030
3	2	1	66,125	66,102	0,05	653	545	2,7071
3	3	2	83,587	83,601	0,04	82	167	2,1595
4	2	2	87,491	87,481	0,03	301	246	2,0675
4	3	1	91,260	91,260	0,00	528	542	1,9864
5	3	2	111,819	111,816	0,01	170	164	1,6431
6	2	0	114,991	114,995	0,02	95	110	1,6015
5	4	1	118,107	118,095	0,05	134	132	1,5629
4	4	4	127,174	127,192	0,07	57	60	1,4620
6	3	3	135,896	135,889	0,03	64	73	1,3784
6	4	2	138,742	138,747	0,02	41	60	1,3535

^{a)} $\Delta = |\sin^2 \theta_{\text{theo}} - \sin^2 \theta_{\text{beob}}| \cdot 1000$. ^{b)} Die Intensität des stärksten Reflexes ist auf 1000 normiert.

Tabelle B27: Indizierung einer Guinieraufnahme (Cu-K α_1) von "Eu^{II}₁₂Eu^{III}₃V^{III}(PO₄)₁₂" {*a* = 10,1128(2) Å (s. Exp. Nr. 11 in Tab. 12.1)} mit berechneten und beobachteten Werten für 4 Θ von 12 ausgewählten Reflexen (*hkl*).

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	4 Θ _{theo} /°	4 Θ _{beob} /°	Δ ^{a)}	<i>I</i> _{theo} ^{b)}	<i>I</i> _{beob} ^{b)}	<i>d</i> _{theo} /Å
2	1	1	43,011	42,980	0,05	385	206	4,1285
2	2	0	49,763	49,761	0,00	324	229	3,5754
3	1	0	55,749	55,721	0,06	1000	1000	3,1979
3	2	1	66,233	66,222	0,03	530	479	2,7027
3	3	2	83,726	83,721	0,02	139	210	2,1560
4	2	2	87,637	87,641	0,01	243	291	2,0643
4	3	1	91,414	91,420	0,02	511	522	1,9833
5	3	2	112,013	112,016	0,01	158	172	1,6405
6	2	0	115,191	115,195	0,02	84	124	1,5990
5	4	1	118,314	118,314	0,00	129	159	1,5604
4	4	4	127,400	127,392	0,03	60	79	1,4597
6	3	3	136,142	136,148	0,02	84	119	1,3762

^{a)} $\Delta = |\sin^2 \theta_{\text{theo}} - \sin^2 \theta_{\text{beob}}| \cdot 1000$. ^{b)} Die Intensität des stärksten Reflexes ist auf 1000 normiert.

Tabelle B28: Indizierung einer Guinieraufnahme (Cu-K α_1) von "Eu^{II}₁₁Eu^{III}₄Cr^{II}(PO₄)₁₂" {*a* = 10,1074(2) Å (s. Exp. Nr. 16 in Tab. 12.1)} mit berechneten und beobachteten Werten für 4 Θ von 12 ausgewählten Reflexen (*hkl*).

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	4 Θ _{theo} /°	4 Θ _{beob} /°	Δ ^{a)}	<i>I</i> _{theo} ^{b)}	<i>I</i> _{beob} ^{b)}	<i>d</i> _{theo} /Å
2	1	1	43,034	43,057	0,04	395	397	4,1263
2	2	0	49,790	49,778	0,02	325	260	3,5735
3	1	0	55,780	55,759	0,04	1000	1000	3,1962
3	2	1	66,269	66,280	0,03	530	503	2,7013
3	3	2	83,773	83,779	0,02	135	195	2,1549
4	2	2	87,686	87,699	0,04	242	259	2,0632
4	3	1	91,465	91,458	0,02	511	542	1,9822
5	3	2	112,078	112,074	0,02	158	170	1,6396
5	4	1	118,384	118,392	0,03	129	130	1,5596
6	3	1	124,488	124,490	0,01	50	52	1,4903
4	4	4	127,476	127,468	0,03	59	57	1,4589
6	3	3	136,225	136,224	0,00	82	84	1,3754

^{a)} $\Delta = |\sin^2 \theta_{\text{theo}} - \sin^2 \theta_{\text{beob}}| \cdot 1000$. ^{b)} Die Intensität des stärksten Reflexes ist auf 1000 normiert.

Tabelle B29: Indizierung einer Guinieraufnahme (Cu-K α_1) von "Eu^{II}₁₁Eu^{III}₄Fe^{II}(PO₄)₁₂" {*a* = 10,1144(2) Å (s. Exp. Nr. 29 in Tab. 12.1)} mit berechneten und beobachteten Werten für 4 Θ von 13 ausgewählten Reflexen (*hkl*).

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	4 Θ _{theo} /°	4 Θ _{beob} /°	Δ ^{a)}	<i>I</i> _{theo} ^{b)}	<i>I</i> _{beob} ^{b)}	<i>d</i> _{theo} /Å
2	1	1	43,004	42,980	0,04	413	216	4,1292
2	2	0	49,755	49,761	0,01	324	250	3,5760
3	1	0	55,740	55,721	0,04	100	1000	3,1984
3	2	1	66,222	66,202	0,05	543	550	2,7032
3	3	2	83,712	83,701	0,03	130	181	2,1564
4	2	2	87,623	87,621	0,01	250	254	2,0646
4	3	1	91,398	91,400	0,01	514	530	1,9836
5	3	2	111,994	111,996	0,01	162	152	1,6408
6	2	0	115,171	115,175	0,02	86	93	1,5992
5	4	1	118,293	118,295	0,00	133	132	1,5607
4	4	4	127,377	127,372	0,02	58	69	1,4599
6	3	3	136,118	136,128	0,04	82	116	1,3764
6	4	2	138,970	138,967	0,01	55	66	1,3516

^{a)} $\Delta = |\sin^2 \theta_{\text{theo}} - \sin^2 \theta_{\text{beob}}| \cdot 1000$. ^{b)} Die Intensität des stärksten Reflexes ist auf 1000 normiert.

Tabelle B30: Indizierung einer Guinieraufnahme (Cu-K α_1) von "Eu^{II}₁₁Eu^{III}₄Zn^{II}(PO₄)₁₂" {*a* = 10,1100(2) Å (s. Exp. Nr. 35 in Tab. 12.1)} mit berechneten und beobachteten Werten für 4 Θ von 14 ausgewählten Reflexen (*hkl*).

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	4 Θ_{theo} /°	4 Θ_{beob} /°	Δ ^{a)}	<i>I</i> _{theo} ^{b)}	<i>I</i> _{beob} ^{b)}	<i>d</i> _{theo} /Å
2	1	1	43,022	43,020	0,00	440	221	4,1274
2	2	0	49,777	49,801	0,04	322	241	3,5744
3	1	0	55,765	55,761	0,01	1000	1000	3,1971
3	2	1	66,251	66,262	0,02	560	509	2,7020
3	3	2	83,750	83,761	0,03	123	156	2,1555
4	2	2	87,662	87,661	0,01	261	242	2,0637
4	3	1	91,440	91,460	0,06	527	495	1,9827
5	3	2	112,046	112,036	0,04	168	148	1,6401
6	2	0	115,226	115,235	0,04	89	73	1,5985
5	4	1	118,350	118,354	0,02	135	110	1,5600
6	3	1	124,452	124,453	0,00	56	39	1,4906
4	4	4	127,439	127,452	0,05	62	55	1,4593
6	3	3	136,185	136,169	0,07	82	79	1,3758
6	4	2	139,038	139,027	0,05	58	55	1,3510

^{a)} $\Delta = |\sin^2 \theta_{\text{theo}} - \sin^2 \theta_{\text{beob}}| \cdot 1000$. ^{b)} Die Intensität des stärksten Reflexes ist auf 1000 normiert.

Tabelle B31: Indizierung einer Guinieraufnahme (Cu-K α_1) von "Eu^{II}₁₄Eu^{III}Ta^V(PO₄)₁₂" {*a* = 10,1237(3) Å (s. Exp. Nr. 15 in Tab. 12.1)} mit berechneten und beobachteten Werten für 4 Θ von 11 ausgewählten Reflexen (*hkl*).

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	4 Θ_{theo} /°	4 Θ_{beob} /°	Δ ^{a)}	<i>I</i> _{theo} ^{b)}	<i>I</i> _{beob} ^{b)}	<i>d</i> _{theo} /Å
2	1	1	42,963	42,937	0,04	676	224	4,1330
2	2	0	49,709	49,715	0,01	327	233	3,5793
3	1	0	55,688	55,673	0,03	1000	1000	3,2014
3	2	1	66,159	66,130	0,07	669	476	2,7057
3	3	2	83,631	83,624	0,02	87	160	2,1584
4	2	2	87,537	87,543	0,02	330	227	2,0665
4	3	1	91,309	91,302	0,02	583	510	1,9854
5	3	2	111,881	111,874	0,03	202	140	1,6423
6	2	0	115,055	115,072	0,07	111	114	1,6007
5	4	1	118,173	118,171	0,01	159	111	1,5621
6	3	1	124,264	124,268	0,02	76	63	1,4927

^{a)} $\Delta = |\sin^2 \theta_{\text{theo}} - \sin^2 \theta_{\text{beob}}| \cdot 1000$. ^{b)} Die Intensität des stärksten Reflexes ist auf 1000 normiert.

Tabelle B32: Indizierung einer Guinieraufnahme (Cu-K α_1) von "Eu 18 Cr 13 (PO $_4$) $_{14}$ " (s. Exp. Nr. 18 in Tab. 12.1 und Abb. 13.1) mit berechneten und beobachteten Werten für 4Θ von 24 ausgewählten Reflexen (hkl).

h	k	l	$4\Theta_{\text{theo}} / ^\circ$	$4\Theta_{\text{beob}} / ^\circ$	Δ ^{a)}	I_{theo} ^{b)}	I_{beob} ^{b)}	$d_{\text{theo}} / \text{\AA}$
1	0	2	26,339	26,314	0,03	39	48	6,7170
1	1	0	33,349	33,372	0,03	277	273	5,3121
2	0	1	39,606	39,611	0,01	254	199	4,4794
1	0	4	40,942	40,910	0,05	100	67	4,3347
1	0	5	49,207	49,189	0,03	231	223	3,6152
2	1	1	51,995	51,988	0,01	233	223	3,4244
2	0	4	53,034	53,028	0,01	206	188	3,3585
2	1	2	54,354	54,368	0,03	226	295	3,2784
3	0	0	58,181	58,147	0,07	139	154	3,0670
2	0	5	59,739	59,726	0,03	1000	1000	2,9887
2	1	4	62,976	62,966	0,02	52	59	2,8387
3	0	3	64,396	64,386	0,02	109	99	2,7777
2	2	0	67,432	67,425	0,02	607	766	2,6561
2	1	5	68,800	68,805	0,01	136	170	2,6048
0	0	9	82,600	82,603	0,01	63	83	2,1841
4	0	4	86,796	86,802	0,02	133	206	2,0833
2	2	6	87,684	87,682	0,01	89	131	2,0632
4	0	5	91,312	91,301	0,03	227	318	1,9854
3	2	4	93,599	93,601	0,01	218	229	1,9395
3	2	5	97,870	97,880	0,03	82	113	1,8597
5	0	1	99,441	99,460	0,06	87	82	1,8322
3	0	9	102,619	102,620	0,00	74	103	1,7791
6	0	0	120,607	120,597	0,04	31	80	1,5335
4	2	10	145,030	145,035	0,02	54	102	1,3024

^{a)} $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{theo}} - \sin^2\theta_{\text{beob}}| \cdot 1000$. ^{b)} Die Intensität des stärksten Reflexes ist auf 1000 normiert.

Tabelle B33: Indizierung einer Guinieraufnahme (Cu-K α_1) von "Eu^{II}₁₈Mn^{III}₃(PO₄)₁₄" (s. Exp. Nr. 25 in Tab. 12.1 und Abb. 13.1) mit berechneten und beobachteten Werten für 4 Θ von 20 ausgewählten Reflexen (*hkl*).

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	4 Θ _{theo} /°	4 Θ _{beob} /°	Δ ^{a)}	<i>I</i> _{theo} ^{b)}	<i>I</i> _{beob} ^{b)}	<i>d</i> _{theo} /Å
1	0	2	26,345	26,354	0,01	41	47	6,7155
1	1	0	33,348	33,372	0,03	272	252	5,3123
2	0	1	39,606	39,591	0,02	254	229	4,4794
1	0	4	40,958	40,910	0,07	98	67	4,3330
1	0	5	49,228	49,229	0,00	227	274	3,6137
2	1	1	51,994	51,988	0,01	234	168	3,4245
2	0	4	53,046	53,028	0,04	204	211	3,3577
2	1	2	54,355	54,348	0,01	229	311	3,2784
3	0	0	58,179	58,147	0,07	138	178	3,0671
2	0	5	59,756	59,746	0,02	1000	1000	2,9879
2	1	4	62,985	63,006	0,05	51	82	2,8383
3	0	3	64,400	64,406	0,01	108	115	2,7776
2	2	0	67,429	67,425	0,01	611	788	2,6562
2	1	5	68,815	68,825	0,02	134	161	2,6042
4	0	4	86,801	86,802	0,00	131	208	2,0832
4	0	5	91,322	91,321	0,00	231	370	1,9852
3	2	4	93,604	93,601	0,01	217	225	1,9394
5	0	1	99,438	99,420	0,06	87	130	1,8322
3	0	9	102,656	102,660	0,01	75	103	1,7785
6	0	0	120,602	120,617	0,06	31	78	1,5335

^{a)} $\Delta = |\sin^2 \theta_{\text{theo}} - \sin^2 \theta_{\text{beob}}| \cdot 1000$. ^{b)} Die Intensität des stärksten Reflexes ist auf 1000 normiert.

Tabelle B34: Indizierung einer Guinieraufnahme (Cu-K α_1) von " β -Eu^{III}TaV₂O₆" { $a = 12,371(2)$ Å, $b = 12,405(2)$ Å, $c = 7,712(1)$ Å} mit berechneten und beobachteten Werten für 4Θ von 15 ausgewählten Reflexen (hkl).

h	k	l	$4\Theta_{\text{theo}} / ^\circ$	$4\Theta_{\text{beob}} / ^\circ$	Δ ^{a)}	I_{theo} ^{b)}	I_{beob} ^{b,c)}	$d_{\text{theo}} / \text{Å}$
1	3	0	45,306	45,317	0,02	131	279	3,9219
3	1	0	45,407	45,397	0,02	176	279	3,9132
0	0	2	46,093	46,037	0,09	609	440	3,8558
2	3	0	51,790	51,755	0,07	231	304	3,4377
3	2	0	51,846	51,815	0,06	522	164	3,4341
3	3	0	61,180	61,191	0,03	212	100	2,9200
2	2	2	61,739	61,711	0,06	415	162	2,8941
1	3	2	65,074	65,070	0,01	1000	1000	2,7495
2	3	2	69,874	69,848	0,06	469	359	2,5660
3	2	2	69,916	69,948	0,08	256	320	2,5645
0	0	4	94,194	94,180	0,05	531	262	1,9279
3	6	0	98,516	98,519	0,01	142	354	1,8483
6	3	0	98,690	98,699	0,03	122	153	1,8452
5	4	2	105,830	105,817	0,05	230	242	1,7288
1	4	4	113,316	113,334	0,07	278	223	1,6232
4	2	4	116,546	116,553	0,03	209	209	1,5820

^{a)} $\Delta = |\sin^2 \theta_{\text{theo}} - \sin^2 \theta_{\text{beob}}| \cdot 1000$. ^{b)} Die Intensität des stärksten Reflexes ist auf 1000 normiert. ^{c)} Die Intensitäten wurden aus der Guinieraufnahme zu Exp. Nr. 15 (s. Tab. 12.1) abgelesen. In der Probe waren neben " β -Eu^{III}TaV₂O₆" drei weitere Verbindungen enthalten (s. Abb. A20). Der intensivste Reflex von " β -Eu^{III}TaV₂O₆" wies eine Intensität von 359 auf. Die abgelesenen Werte wurden normiert ($I_{\text{Guinier}} \cdot (1000/359) = I_{\text{beob}}$).

18.3 Tabellen mit Pulverdiffraktionsdaten

Tabelle B35: Pulverdiffraktionsdaten (103 Reflexe, s. Abb. 4.3) von $\text{Eu}^{\text{III}}_7\text{O}_6(\text{PO}_4)_3$. Die Reflexwinkel und Intensitäten wurden mit Hilfe einer *IP*-Guinieraufnahme ($\text{Cu-K}\alpha_1$) des Oxidphosphats bestimmt. Reflexe mit $I_{\text{rel}} < 20$ wurden nicht berücksichtigt.

$4\theta_{\text{beob}} / ^\circ$	$I_{\text{rel}}^{\text{a)}$	$4\theta_{\text{beob}} / ^\circ$	$I_{\text{rel}}^{\text{a)}$	$4\theta_{\text{beob}} / ^\circ$	$I_{\text{rel}}^{\text{a)}$
17,64	33	66,46	160	104,20	80
19,98	33	66,94	70	105,86	49
23,58	34	68,56	60	107,00	56
24,68	214	69,10	385	107,60	37
27,34	30	69,86	38	108,86	98
27,84	104	70,40	31	109,60	81
29,66	36	75,32	26	110,00	155
30,74	42	75,98	44	110,60	59
33,42	64	77,08	40	111,24	83
39,00	28	79,52	71	112,24	23
40,22	63	80,08	24	112,90	37
41,92	29	81,52	77	113,42	124
42,68	52	82,70	49	114,24	55
43,58	47	83,38	41	115,62	78
44,46	53	83,58	50	116,08	30
45,92	74	84,60	82	117,38	33
46,18	63	85,60	58	117,82	36
47,40	31	85,96	112	117,96	36
48,02	60	86,30	34	118,32	33
48,24	65	86,82	97	119,10	121
49,62	37	87,26	30	120,32	53
51,84	121	88,66	87	121,04	30
52,52	49	89,62	80	121,44	27
55,44	97	91,18	60	122,08	80
56,06	930	92,82	265	122,54	49
57,00	114	93,24	69	124,66	56
58,26	305	95,26	421	125,58	37
59,14	533	95,96	166	126,54	98
60,12	1000	96,52	48	129,48	81
60,76	270	98,10	80	129,68	155
61,88	239	99,48	32	133,10	59
62,36	170	100,08	67	136,66	83
62,96	30	101,80	45	137,76	23
63,92	86	102,36	37		
65,68	249	102,96	77		

^{a)} Die Intensität des stärksten Reflexes ist auf 1000 normiert.

Tabelle B36: Pulverdiffraktionsdaten (130 Reflexe, s. Abb. 4.3) von $\text{Eu}^{\text{III}}_8\text{O}_9(\text{PO}_4)_2$. Die Reflexwinkel und Intensitäten wurden mit Hilfe einer *IP*-Guinieraufnahme ($\text{Cu-K}\alpha_1$) des Oxidphosphats bestimmt. Reflexe mit $I_{\text{rel}} < 30$ wurden nicht berücksichtigt.

$4\Theta_{\text{beob}} / ^\circ$	$I_{\text{rel}}^{\text{a)}$	$4\Theta_{\text{beob}} / ^\circ$	$I_{\text{rel}}^{\text{a)}$	$4\Theta_{\text{beob}} / ^\circ$	$I_{\text{rel}}^{\text{a)}$
18,56	61	67,26	54	108,20	50
19,08	144	68,12	415	108,58	60
22,42	62	68,36	98	109,52	149
25,40	98	68,54	66	111,44	83
26,84	58	68,76	67	111,58	72
31,00	58	69,18	44	112,10	59
32,32	65	69,78	40	112,24	94
43,28	115	70,26	53	112,40	90
45,88	135	71,32	54	112,56	67
51,40	87	71,68	51	112,66	63
55,90	790	71,82	50	113,26	70
56,18	71	72,04	47	114,02	168
56,88	300	72,32	38	114,50	76
57,18	122	72,96	53	114,64	76
57,56	44	74,12	62	114,88	58
57,82	109	74,26	71	115,02	90
58,22	690	75,02	48	115,16	77
58,64	48	76,02	62	115,26	74
58,84	85	76,40	52	115,42	57
59,04	153	81,10	56	115,76	90
59,46	1000	83,62	74	116,02	51
60,00	47	83,80	102	118,10	83
60,16	81	87,24	124	118,28	62
60,44	232	87,58	61	119,26	82
60,60	424	91,58	50	119,38	80
61,68	60	91,76	55	119,90	75
61,82	55	93,74	57	120,28	53
62,08	85	94,18	57	120,66	50
62,22	130	94,36	108	121,82	46
62,96	274	94,90	397	122,04	53
63,30	135	95,28	105	125,46	57
63,46	195	95,60	88	125,66	48
63,76	77	96,10	58	126,06	47
64,10	151	96,24	78	126,20	58
64,56	35	96,72	57	126,38	67
64,68	53	97,94	238	126,86	55
64,84	60	99,32	94	127,38	63
65,02	42	100,80	54	130,56	62
65,26	34	101,26	184	130,76	66
65,48	45	102,02	63	132,54	50
65,76	65	104,04	101	133,72	50
66,32	434	104,78	60	134,14	56
66,58	53	105,76	64		
67,18	59	107,04	121		

^{a)} Die Intensität des stärksten Reflexes ist auf 1000 normiert.

Tabelle B37: Pulverdiffraktionsdaten von „Phase X“ {46 Reflexe (s. Abb. A10 in Anh. A)}. Die Reflexwinkel und Intensitäten wurden mit Hilfe einer *IP*-Guinieraufnahme (Cu-K α_1) der Verbindung bestimmt. Reflexe mit $I_{\text{rel}} < 20$ wurden nicht berücksichtigt.

$4\Theta_{\text{beob}} / ^\circ$	$I_{\text{rel}}^{\text{a)}}$
24,10	67
28,54	80
34,70	50
41,86	769
44,62	66
48,42	284
48,80	1000
54,56	165
54,86	70
55,64	70
56,36	58
61,42	43
64,34	200
65,64	951
69,26	52
72,20	35
73,22	370
74,88	20
77,10	73
77,60	30
79,00	44
79,70	24
82,32	194
82,74	42
85,04	45
87,32	57
89,70	102
90,92	52
97,06	23
99,90	307
102,62	51
103,14	67
105,80	43
108,58	61
111,86	56
112,54	25
114,64	159
117,78	33
119,48	92
121,36	39
123,74	38
126,98	152
128,02	29
129,34	92
130,44	21
133,04	28

^{a)} Die Intensität des stärksten Reflexes ist auf 1000 normiert.

18.4 Verwendete Chemikalien

Tabelle B38: Verwendete Chemikalien (alphabetisch geordnet). Einige der eingesetzten Feststoffe wurden von ehemaligen Mitgliedern aus dem Arbeitskreis hergestellt oder befanden sich nicht mehr in der Originalverpackung. In diesen Fällen wurde die Reinheit durch Aufnahme eines Pulverdiffraktogramms überprüft. Die Synthesewege für die Übergangsmetallphosphate sind in den angegebenen Quellen zu finden.

Substanz	Chemische Formel	Hersteller	Reinheit
Aceton	C ₃ H ₆ O	MERCK	99 %
Ammoniumdihydrogenphosphat	(NH ₄)H ₂ PO ₄	HONEYWELL CHEMICALS	<i>p. A.</i>
Argon	Ar	AIR PRODUCTS	Ar 4.6
Bariumsulfat	Ba ^{II} SO ₄	MERCK	<i>p. A.</i>
Cadmium(II)-orthophosphat [632]	Cd ^{II} ₃ (PO ₄) ₂	Arbeitsgruppenbestand	verunreinigt ^{a)}
Chrom (Pulver)	Cr	CHEMPUR	99,99 %
Chrom(III)-orthophosphat [633]	Cr ^{III} PO ₄	Arbeitsgruppenbestand	guinierrein
Chrom(II)-pyrophosphat [592,634]	Cr ^{II} ₂ P ₂ O ₇	Arbeitsgruppenbestand	guinierrein
Cobalt(II)-orthophosphat [635]	Co ^{II} ₃ (PO ₄) ₂	Arbeitsgruppenbestand	guinierrein
Diammoniumhydrogenphosphat	(NH ₄) ₂ HPO ₄	RIEDEL-DE-HAËN	<i>p. A.</i>
Eisen (Pulver)	Fe	RIEDEL-DE-HAËN	99 %
Eisen(III)-orthophosphat [636]	Fe ^{III} PO ₄	Arbeitsgruppenbestand	guinierrein
Europium („ingots“)	Eu	ALFA AESAR	99,9 %
Europium (Pulver)	Eu	SIGMA-ALDRICH	99,9 %
Europium(III)-oxid	Eu ^{III} ₂ O ₃	SIGMA-ALDRICH	99,99 %
Flusssäure	HF(aq)	MERCK	38–40 %, <i>reinst</i>
Hafnium (Pulver)	Hf	Arbeitsgruppengestand	guinierrein
Iod	I ₂	Arbeitsgruppengestand	<i>p. A.</i>
Kaliumiodid	KI	ALFA AESAR	≥ 99 %
Kieselglas	Si ^{IV} O ₂	mehrere Anbieter	-
Kupfer (Pulver)	Cu	ALFA AESAR	99 %
Kupfer(II)-orthophosphat [637]	Cu ^{II} ₃ (PO ₄) ₂	Arbeitsgruppenbestand	guinierrein
Mangan (Pulver)	Mn	MERCK	99 %
Molybdän (Pulver)	Mo	Arbeitsgruppenbestand	guinierrein
Nickel(II)-orthophosphat [638]	Ni ^{II} ₃ (PO ₄) ₂	Arbeitsgruppenbestand	guinierrein
Niob (Pulver)	Nb	Arbeitsgruppenbestand	guinierrein
Orthophosphorsäure	H ₃ PO ₄	MERCK	85–88%, <i>reinst</i>
Paraffinöl	-	SIGMA-ALDRICH	<i>p. A.</i>
Phosphor (rot)	P	KNAPSACK	electronic grade, 6N
Platin(II)-bromid [509]	Pt ^{II} Br ₂	Arbeitsgruppenbestand	guinierrein
Rhenium (Pulver)	Re	Arbeitsgruppenbestand	guinierrein
Rhodium (Pulver)	Rh	Arbeitsgruppenbestand	guinierrein
Tantal (Pulver)	Ta	Arbeitsgruppenbestand	guinierrein
Tiefquarz	Si ^{IV} O ₂	MERCK	<i>p. A.</i>
Titan (Pulver)	Ti	FLUKA	98,5 %
Titandioxid	Ti ^{IV} O ₂	SIGMA-ALDRICH	≥ 99 %
Titan(III)-metaphosphat [416,464]	Ti ^{III} (PO ₃) ₃	Arbeitsgruppenbestand	guinierrein
Titan(III)-orthophosphat [410–412]	Ti ^{III} PO ₄	Arbeitsgruppenbestand	guinierrein
Titan(IV)-pyrophosphat [415]	Ti ^{IV} P ₂ O ₇	Arbeitsgruppenbestand	guinierrein
Vanadium (Pulver)	V	ALDRICH	99,5 %
Wasserstoff	H ₂	AIR PRODUCTS	99,9 %
Wolfram (Pulver)	W	Arbeitsgruppenbestand	guinierrein
Zink(II)-orthophosphat [639]	Zn ^{II} ₃ (PO ₄) ₂	Arbeitsgruppenbestand	guinierrein
Zirkonium (Pulver)	Zr	Arbeitsgruppenbestand	guinierrein

^{a)} Pulver enthielt etwa fünf Gewichtsprozent Cd^{II}₂P₂O₇ als Verunreinigung (halbquantitative Analyse mit dem Programm MATCH! [517]).

19 Literaturverzeichnis

- [1] J. A. Rard, *Chem. Rev.* **1985**, 85 (6), 555–582.
- [2] B. J. Beaudry, B. E. Palmer, *J. Less-Common Met.* **1974**, 34, 225–231.
- [3] a) J. J. Hanak, A. H. Daane, *J. Less-Common Met.* **1961**, 3, 110–124; b) C. S. Barrett, *J. Chem. Phys.* **1956**, 25, 1123–1124; c) F. H. Spedding, J. J. Hanak, A. H. Daane, *Trans. Metall. Soc. AIME* **1958**, 212, 379–383; d) I. R. Harris, G. V. Raynor, *J. Less-Common Met.* **1969**, 17, 336–339; e) F. H. Spedding, A. H. Daane, K. W. Herrmann, *Acta Cryst.* **1956**, 9, 559–563; f) W. Klemm, H. Bommer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, 231, 138–171.
- [4] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures - Volume 1*, Interscience Publishers, New York, 2nd ed., **1963**, 7–83.
- [5] a) H. Hartmann, F. Ebert, O. Bretschneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1931**, 198 (1), 116–140; b) P. Debye, *Phys. Z.* **1917**, 18, 483–488.
- [6] K. Takemura, K. Syassen, *J. Phys. F: Met. Phys.* **1985**, 15, 543–559.
- [7] K. Takemura, K. Syassen, *Solid State Phys. Pressure: Recent Adv. Anvil Devices* **1985**, 127–133.
- [8] B. I. Min, H. J. F. Jansen, T. Oguchi, A. J. Freeman, *J. Magn. Magn. Mater.* **1986**, 59, 277–286.
- [9] H. A. Eick, N. C. Baenziger, L. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 5147–5149.
- [10] G. Brauer, H. Gradinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, 277, 89–95.
- [11] I. Mayer *et al.*, *ICDD Grant-in-Aid* **1975**, Hebrew University Jerusalem. (PDF-2 ^[34])
- [12] K. Drexler, W. Kirchberger, *Abschlussarbeit*, FHS Aalen, **1973**.
- [13] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**, 1115.
- [14] I. Mayer, V. Makagon-Loewy, *Isr. J. Chem.* **1969**, 7 (5), 717–719.
- [15] a) G. J. McCarthy, W. B. White, R. Roy, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, 31, 329–339. b) H. Holzapfel, J. Sieler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 343 (3-4), 174–180.
- [16] G.-Q. Wu, Z. Tang, Y. Yu, P. Lin, M. Jansen, K. Königstein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 610 (4), 135–138.
- [17] G. J. McCarthy, R. D. Fischer, J. Sanzgiri, *J. Solid State Chem.* **1972**, 5, 200–206.
- [18] J. Felsche, *Naturwissenschaften* **1971**, 58, 218–219.
- [19] Y.-X. Ni, J. M. Hughes, A. M. Mariano, *Am. Mineral.* **1995**, 80, 21–26.
- [20] D. F. Mullica, D. A. Grossie, L. A. Boatner, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 109, 105–110.
- [21] J. M. Cole, M. R. Lees, J. A. K. Howard, R. J. Newport, G. A. Saunders, E. Schoenherr, *J. Solid State Chem.* **2000**, 150, 377–382.
- [22] A. Mbarek, *Dissertation*, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, France, **2009**. URL: <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00725579>.
- [23] A. Bronova, *Dissertation*, Universität Bonn, **2017**.
- [24] A. Bronova, N. Kannengießler, R. Glaum, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 9235–9246.
- [25] K. Binnemans, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 295, 1–45.
- [26] a) J. G. Pepin, E. R. Vance, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, 43 (11), 2807–2809; b) N. Clavier, R. Podor, N. Dacheux, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2011**, 31 (6), 941–976.
- [27] a) W. O. Milligan, D. F. Mullica, H. O. Perkins, G. W. Beall, L. A. Boatner, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 77, L23–L25; b) M. R. Rafiuddin, E. Mueller, A. P. Grosvenor, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 18000–18009.
- [28] R. C. L. Mooney, *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 1003.
- [29] M. P. Kokkoros, *Prakt. Akad. Athens* **1942**, 17, 163–174.
- [30] M. Sugantha, N. R. S. Kumar, U. V. Varadaraju, *Waste Manage.* **1998**, 18, 275–279.
- [31] N. Guo, Y. Huang, Y. Jia, W. Lv, Q. Zhao, W. Lü, Z. Xia, H. You, *Dalton Trans.* **2013**, 42 (4), 941–947.
- [32] N. Guo, W. Lü, Y. Jia, W. Lv, Q. Zhao, H. You, *ChemPhysChem* **2013**, 14 (1), 192–197.
- [33] FIZ/NIST, *Inorganic Crystal Structure Database*, Version 1.9.9, FIZ Karlsruhe, Deutschland, **2017**.
- [34] The International Centre for Diffraction Data (ICDD), *Powder Diffraction Database (PDF-2)*, **2001**.

- [35] a) S. Grazulis, D. Chateigner, R. T. Downs, A. T. Yokochi, M. Quiros, L. Lutterotti, E. Manakova, J. Butkus, P. Moeck, A. Le Bail, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 726–729; b) S. Grazulis, A. Daskevicius, A. Merkys, D. Chateigner, L. Lutterotti, M. Quiros, N. R. Serebryanaya, P. Moeck, R. T. Downs, A. Le Bail, *Nucleic Acids Res.* **2012**, *40*, D420–D427; c) R. T. Downs, M. Hall-Wallace, *Am. Mineral.* **2003**, *88*, 247–250; d) S. Grazulis, A. Merkys, A. Vaitkus, M. Okulic-Kazarinas, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 85–91; e) A. Merkys, A. Vaitkus, J. Butkus, M. Okulic-Kazarinas, V. Kairys, S. Grazulis, *J. Appl. Crystallogr.* **2016**, *49* (1), 292–301.
- [36] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, *A32* (5), 751–767.
- [37] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [38] J. J. Serra, J. Coutures, A. Rouanet, *High Temp. - High Pressures* **1976**, *8*, 337–341.
- [39] K. K. Palkina, N. E. Kuz'mina, B. F. Dzhurinskii, E. G. Tselebrovskaya, *Dokl. Akad. Nauk* **1995**, *341* (5), 644–648.
- [40] M.-S. Wong, E. R. Kreidler, *J. Am. Ceram. Soc.* **1987**, *70* (6), 396–399.
- [41] H. Bärnighausen, G. Brauer, N. Schultz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *338*, 250.
- [42] W. Nieuwenkamp, J. M. Bijvoet, *Z. Kristallogr.* **1985**, *171*, 23–39.
- [43] J. J. Serra, J. Coutures, A. Rouanet, H. Dexpert, G. Garon, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* **1978**, *15*, 287–313.
- [44] a) E. G. Tselebrovskaya, B. F. Dzhurinskii, O. I. Lyamina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1997**, *33* (1), 59–66; b) E. G. Tselebrovskaya, B. F. Dzhurinskii, O. I. Lyamina, *Inorg. Mater.* **1997**, *33* (1), 52–59.
- [45] H. D. Park, E. R. Kreidler, *J. Am. Ceram. Soc.* **1984**, *67* (1), 23–26.
- [46] A. Rouanet, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* **1979**, *16* (4), 437.
- [47] N. Hatada, T. Nagai, Y. Nose, T. Uda, *J. Phase Equilib. Diff.* **2013**, *34* (3), 196–201.
- [48] a) H. E. Swanson, H. F. McMurdie, M. C. Morris, E. H. Evans, B. Paretzkin, J. H. de Groot, S. J. Carmel, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* **1974**, *25* (11), 26; b) A. Hezel, S. D. Ross, *Spectrochim. Acta* **1966**, *22* (11), 1949–1961; c) H. Saji, T. Yamadaya, M. Asanuma, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1970**, *28* (4), 913–920; d) V. P. Repko, V. P. Orlovskii, G. M. Safronov, K. M. Kurbanov, M. N. Tseitlin, V. I. Pakhomov, I. V. Tananaev, A. N. Volodina, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.* **1971**, *7*, 251–254; e) I. V. Tananaev, V. P. Repko, V. P. Orlovskii, G. M. Safronov, K. M. Kurbanov, A. G. Khaimova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1971**, *7*, 1769–1772; f) M. Kizilyalli, A. J. E. Welch, *J. Appl. Crystallogr.* **1976**, *9*, 413–414; g) I. A. Bondar', A. I. Domanskij, L. P. Mezentseva, M. G. Degen, N. E. Kalinina, *Zh. Neorg. Khim.* **1976**, *21* (8), 2045–2050; h) V. F. Zolin, V. I. Tsaryuk, *Zh. Prikl. Spektrosk.* **1978**, *28* (3), 459–463; i) A. Rouanet, J. J. Serra, K. Allaf, V. P. Orlovskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1981**, *17*, 104–109; j) G. M. Begun, G. W. Beall, L. A. Boatner, W. J. Gregor, *J. Raman Spectrosc.* **1981**, *11* (4), 273–278; k) C. E. Bamberger, G. M. Begun, D. E. Heatherly, *J. Am. Ceram. Soc.* **1983**, *66* (11), c208–c209; l) A. T. Aldred, *Acta Cryst.* **1984**, *B40* (6), 569–574; m) Y. Q. Jia, M. Z. Jin, *J. Less-Common Met.* **1989**, *152* (1), 25–34.
- [49] J. R. Rustad, *Am. Mineral.* **2012**, *97* (5-6), 791–799.
- [50] J. G. Pepin *et al.*, *ICDD Grant-in-Aid* **1980**, Pennsylvania State University, University Park, PA, USA. (PDF-2^[34])
- [51] R. A. Nekrasova, A. V. Chichagov, T. V. Ushakovskaya, M. P. Novikov, V. N. Rudenko, *Mineral. Zh.* **1988**, *10*, 16–28.
- [52] M. K. Carron, D. L. Skinner, R. E. Stevens, *U.S. Geol. Survey Bull.* **1958**, *1036-N*, 253–275.
- [53] a) D. F. Mullica, W. O. Milligan, D. A. Grossie, G. W. Beall, L. A. Boatner, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *95*, 231–236; b) S. K. Gupta, P. S. Ghosh, M. Sahu, K. Bhattacharyya, R. Tewari, V. Natarajan, *RSC Adv.* **2015**, *5* (72), 58832–58842; c) G. Callejas, M. Blanco, S. Cabrera, O. Prieto, I. Luna, V. Choque, P. Crespo, *Rev. Bol. Quim.* **2000**, *17* (1), 22–27; d) S. Jaulmes, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **1972**, *95*, 42–46; e) H. Schäfer, V. P. Orlovskii, M. Wiemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *390* (1), 13–24; f) V. P. Orlovskii, H. Schäfer, V. P. Repko, G. M. Safronov, I. V. Tananaev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1971**, *7* (6), 971.
- [54] I. Mayer, *ICDD Grant-in-Aid* **1974**, Hebrew University Jerusalem. (PDF-2^[34])

- [55] a) N. Adelstein, B. S. Mun, H. L. Ray, P. N. Ross, J. B. Neaton, L. C. De Jonghe, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 205104; b) K. M. Ghouse, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **1968**, *6*, 265–268; c) T. Ueda, *Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto* **1953**, *B20*, 227–246; d) T. Ueda, *J. Japan. Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol.* **1967**, *58* (5), 170–179; e) G. W. Beall, L. A. Boatner, D. F. Mullica, W. O. Milligan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, *43* (1), 101–105.
- [56] D. F. Mullica, D. A. Grossie, L. A. Boatner, *J. Solid State Chem.* **1985**, *58*, 71–77.
- [57] a) V. G. Kuznetsov, S. M. Petushkova, I. V. Tananaev, *Zh. Neorg. Khim.* **1969**, *14*, 2753; b) V. G. Kuznetsov, S. M. Petushkova, I. V. Tananaev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1969**, *14*, 1449.
- [58] K. M. Kurbanov, V. A. Efremov, V. P. Orlovskii, *Kristallografiya* **1986**, *31*, 800–802.
- [59] H. E. Swanson, H. F. McMurdie, M. C. Morris, E. H. Evans, B. Paretzkin, J. H. de Groot, S. J. Carmel, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* **1974**, *25* (11), 40.
- [60] S. Graeser, H. Schwander, *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* **1987**, *67*, 103–113.
- [61] F. Weigel, V. Scherer, H. Henschel, *Radiochim. Acta* **1965**, *4* (1), 18–23.
- [62] A. Brill, W. L. Wanamaker, *J. Electrochem. Soc.* **1964**, *111*, 1363.
- [63] J. Lopez Solano, P. Rodriguez Hernandez, A. Munoz, O. Gomis, D. Santamaria Perez, D. Errandonea, F. J. Manjon, R. S. Kumar, E. Stavrou, C. Raptis, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 144126.
- [64] R. A. Young, P. E. Mackie, R. B. von Dreele, *J. Appl. Crystallogr.* **1977**, *10*, 262–269.
- [65] W. O. Milligan, D. F. Mullica, G. W. Beall, L. A. Boatner, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *70*, 133–136.
- [66] a) J. Coing-Boyat, F. Sayetat, A. Apostolov, *J. Phys. Fr.* **1975**, *36*, 1165–1174; b) D. Pfoertsch *et al.*, *ICDD Grant-in-Aid* **1980**, Pennsylvania State University, University Park, PA, USA. (PDF-2^[34])
- [67] a) W. Schäfer, *Ber. Kernforschungsanlage Jülich* **1972**, *830*, 70–92; b) W. Scharenberg, G. Will, *Int. J. Magn.* **1971**, *1*, 277–281; c) Z. Khadraoui, C. Bouzidi, K. Horchani-Naifer, M. Ferid, *J. Alloys Compd.* **2014**, *617*, 281–286.
- [68] S. Skanthakumar, C.-K. Loong, L. Soderholm, J. W. Richardson, M. M. Abraham, L. A. Boatner, *Phys. Rev. B* **1995**, *51* (9), 5644–5648.
- [69] W. O. Milligan, D. F. Mullica, *Acta Cryst.* **1983**, *C39*, 23–24.
- [70] a) E. Patscheke, H. Fuess, G. Will, *Chem. Phys. Lett.* **1968**, *2* (1), 47–50; b) W. Kockelmann, W. Schäfer, G. Will, *Izv. Akad. Nauk Eston. SSR, Ser. Khim. Geol.* **1991**, *28*, 515–518; c) H. E. Swanson, M. I. Cook, T. Isaacs, E. H. Evans, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Circ.* **1960**, *539* (9), 31.
- [71] J. Herrmann, W. Eysel, *ICDD Grant-in-Aid* **1994**, Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Heidelberg. (PDF-2^[34])
- [72] a) G. Lohmueller, G. Schmidt, B. Deppisch, V. Gramlich, C. Scheringer, *Acta Cryst.* **1973**, *B29*, 141–142; b) S. J. Patwe, S. N. Achary, A. K. Tyagi, *Am. Mineral.* **2009**, *94*, 98–104; c) W. O. Milligan, D. F. Mullica, G. W. Beall, L. A. Boatner, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *60*, 39–43.
- [73] a) L. Vegard, *Phil. Mag.* **1927**, *4* (22), 511–525; b) I. Krstanovic, *Z. Kristallogr.* **1965**, *121* (1-6), 315–316.
- [74] K. Robinson, G. V. Gibbs, P. H. Ribbe, *Am. Mineral.* **1971**, *56* (5-6), 782–789.
- [75] J. Lopez Solano, P. Rodriguez Hernandez, A. Munoz, O. Gomis, D. Santamaria Perez, D. Errandonea, F. J. Manjon, R. S. Kumar, E. Stavrou, C. Raptis, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 144126.
- [76] R. G. Dickinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, *42*, 85–93.
- [77] S. Samson, G. Sillén, *Ark. Kemi, Mineral. Geol.* **1948**, *25A* (21), 16–21.
- [78] F. X. Zhang, M. Lang, R. C. Ewing, J. Lian, Z. W. Wang, J. Hu, L. A. Boatner, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181* (10), 2633–2638.
- [79] R. C. L. Mooney, *Acta Cryst.* **1950**, *3*, 337–340.
- [80] J. Majling, S. Raninec, S. Durovic, *Calculated Powder Diffraction Patterns for Anhydrous Phosphates* **1979**, *3*, 133.
- [81] L. A. Boatner, *Rev. Mineral. Geochem.* **2002**, *48*, 87–121.
- [82] M. R. Rafiuddin, A. P. Grosvenor, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 9685–9695.
- [83] A. Ochiai, S. Utsunomiya, *Minerals* **2017**, *7* (5), 84.

- [84] A. Mesbah, N. Clavier, E. Elkaim, C. Gausse, I. B. Kacem, S. Szenknect, N. Dacheux, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14* (10), 5090–5098.
- [85] a) P. A. Henning, E. Adolfsson, J. Grins, *Z. Kristallogr.* **2000**, *215* (4), 226; b) W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.* **1948**, *1* (5), 263–265; c) K. Sugiyama, M. Tokonami, *Miner. J.* **1990**, *15* (4), 141–146.
- [86] a) A. Bellanca, *Periodico di Mineralogia* **1945**, *15*, 5–25; b) R. G. Tissot, M. A. Rodriguez, D. L. Sipola, J. A. Voigt, *Powder Diffr.* **2001**, *16* (2), 92–97.
- [87] G. Engel, W. Kirchberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *417* (2), 81–88.
- [88] G. Menzer, *Z. Kristallogr.* **1931**, *78*, 136–163.
- [89] D. J. Segal, R. P. Santoro, R. E. Newnham, *Z. Kristallogr.* **1966**, *123*, 73–76.
- [90] D. Krabbenhoft, G. J. McCarthy, *ICDD Grant-in-Aid* **1981**, North Dakota State University, Fargo, ND, USA. (PDF-2 ^[34])
- [91] A. Wetzel, W. Eysel, *ICDD Grant-in-Aid* **1995**, Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Heidelberg. (PDF-2 ^[34])
- [92] a) K. Fukuda, T. Iwata, T. Niwa, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179* (11), 3420–3428; b) A. Matraszek, E. Radomska, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, *117*, 101–108.
- [93] W. Eysel, A. Wetzel, *ICDD Grant-in-Aid* **1992**, Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Heidelberg. (PDF-2 ^[34])
- [94] D. Pfoertsch, G. J. McCarthy, *ICDD Grant-in-Aid* **1977**, Pennsylvania State University, University Park, PA, USA. (PDF-2 ^[34])
- [95] G. J. McCarthy, D. E. Pfoertsch, *J. Solid State Chem.* **1981**, *38* (1), 128–129.
- [96] A. Wetzel, W. Eysel, *ICDD Grant-in-Aid* **1997**, Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Heidelberg. (PDF-2 ^[34])
- [97] C. Smith, G. J. McCarthy, *ICDD Grant-in-Aid* **1974**, Pennsylvania State University, University Park, PA, USA. (PDF-2 ^[34])
- [98] A. Wetzel, W. Eysel, *ICDD Grant-in-Aid* **1993**, Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Heidelberg. (PDF-2 ^[34])
- [99] G. Engel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *387*, 22–30.
- [100] J. Barbier, *J. Solid State Chem.* **1992**, *101*, 249–256.
- [101] M. Jiao, N. Guo, W. Lü, Y. Jia, W. Lv, Q. Zhao, B. Shao, H. You, *Dalton Trans.* **2013**, *42* (34), 12395–12402.
- [102] E. H. Arbib, B. Elouadi, J. P. Chaminade, J. Darriet, *Mater. Res. Bull.* **2000**, *35*, 761–773.
- [103] D. Pfoertsch, G. J. McCarthy, *ICDD Grant-in-Aid* **1976**, Pennsylvania State University, University Park, PA, USA. (PDF-2 ^[34])
- [104] J. Barbier, J. E. Greedan, T. Asaro, G. J. McCarthy, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1990**, *27*, 855–867.
- [105] A. Matraszek, *J. Solid State Chem.* **2013**, *203*, 86–91.
- [106] A. Wetzel, W. Eysel, *ICDD Grant-in-Aid* **1994**, Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Heidelberg. (PDF-2 ^[34])
- [107] H. Ji, Z. Huang, Z. Xia, M. S. Molokeev, X. Jiang, Z. Lin, V. V. Atuchin, *Dalton Trans.* **2015**, *44* (16), 7679–7686.
- [108] D. Krabbenhoft, G. J. McCarthy, *ICDD Grant-in-Aid* **1982**, North Dakota State University, Fargo, ND, USA. (PDF-2 ^[34])
- [109] A. Manke, W. Eysel, *ICDD Grant-in-Aid* **1992**, Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Heidelberg. (PDF-2 ^[34])
- [110] A. Manke, W. Eysel, *ICDD Grant-in-Aid* **1991**, Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Heidelberg. (PDF-2 ^[34])
- [111] W.-L. Zhang, X.-S. Lin, H. Zhang, J.-Y. Wang, C.-S. Lin, Z.-Z. He, W.-D. Cheng, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1546–1551.
- [112] Z. Wang, Z. Xia, M. S. Molokeev, V. V. Atuchin, Q. Liu, *Dalton Trans.* **2014**, *43* (44), 16800–16804.

- [113] H. Liang, Y. Tao, J. Xu, H. He, H. Wu, W. Chen, S. Wang, Q. Su, *J. Solid State Chem.* **2004**, 177 (3), 901–908.
- [114] N. Guo, S. Li, J. Chen, J. Li, Y. Zhao, L. Wang, C. Jia, R. Ouyang, W. Lu, *New J. Chem.* **2015**, 39 (12), 9951–9957.
- [115] L. Schwarz, B. Finke, M. Kloss, A. Rohmann, U. Sasum, D. Haberland, *J. Lumin.* **1997**, 72-74, 257–259.
- [116] I. Mayer, *ICDD Grant-in-Aid*, Hebrew University Jerusalem. (PDF-2 ^[34])
- [117] G. Engel, J. Belgardt, *Z. Naturforsch.* **1980**, 35b, 771–772.
- [118] A. Wetzel, W. Eysel, *ICDD Grant-in-Aid 1991*, Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Heidelberg. (PDF-2 ^[34])
- [119] L. Qin, D. Wei, Y. Huang, S. I. Kim, Y. M. Yu, H. J. Seo, *J. Alloys Compd.* **2013**, 574, 305–309.
- [120] G. Engel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 443 (1), 23–27.
- [121] A. S. Kanishcheva, V. F. Kargin, Y. F. Kargin, Y. N. Mikhailov, V. M. Skorikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1988**, 24 (6), 994–997.
- [122] K. Hartl, Institut für Anorganische Chemie, Universität München, **1978**.
- [123] a) J. Barbier, D. Maxin, *J. Solid State Chem.* **1995**, 116, 179–184; b) J. Barbier, Department of Chemistry, McMaster University, Hamilton, ON, Canada, **1997**; c) J. Barbier, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1994**, 31, 163–171.
- [124] E. H. Arbib, J.-P. Chaminade, J. Darriet, B. Elouadi, *Solid State Sci.* **2000**, 2, 243–247.
- [125] R. V. Shpanchenko, R. V. Panin, J. Hadermann, C. Bougerol, E. Takayama-Muromachi, E. V. Antipov, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178 (12), 3715–3721.
- [126] L. Merker, H. Wondratschek, *Z. Kristallogr.* **1967**, 125, 266–271.
- [127] a) H.-C. Liu, C.-L. Kuo, *J. Mater. Sci. Technol.* **1997**, 13, 145–148; b) H.-C. Liu, C.-L. Kuo, *Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 48.
- [128] H. Strunz, *Mineralogische Tabellen*, 4. Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig, **1966**.
- [129] K. H. Jost, *Acta Cryst.* **1964**, 17, 1539–1544.
- [130] a) J. Matuszewski, J. Kropiwnicka, T. Znamierowska, *J. Solid State Chem.* **1988**, 75, 285–290; b) N. N. Chudinova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1979**, 15 (5), 833–837.
- [131] I. L. Botto, E. J. Baran, *J. Appl. Crystallogr.* **1979**, 12, 257–258.
- [132] a) J. M. Cole, D. Ilieva, *Acta Cryst.* **2007**, E63 (6), i138–i139; b) H. N. Tong, H. Zhang, W. D. Cheng, D. S. Wu, Y. J. Gong, J. Zhu, S. P. Huang, D. Zhao, *Chin. J. Struct. Chem.* **2007**, 26 (3), 338–346.
- [133] a) P. P. Mel'nikov, L. N. Komissarova, T. A. Butuzova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1981**, 17 (11), 2110–2112; b) P. P. Mel'nikov, L. N. Komissarova, T. A. Butuzova, *Inorg. Mater.* **1981**, 17, 1577–1580.
- [134] A. Jouini, M. Ferid, J. C. Gacon, L. Grosvalet, A. Thozet, M. Trabelsi-Ayadi, *Mater. Res. Bull.* **2003**, 38, 1613–1622.
- [135] Smith *et al.*, *ICDD Grant-in-Aid 1974*, Pennsylvania State University, University Park, PA, USA. (PDF-2 ^[34])
- [136] H. Y.-P. Hong, *Acta Cryst.* **1974**, B30, 468–474.
- [137] Y. Tsujimoto, Y. Fukuda, M. Fukai, *J. Electrochem. Soc.* **1977**, 124 (4), 553–556.
- [138] M. Cannas, E. Manca, G. Pinna, M. Bettinelli, A. Speghini, *Z. Naturforsch.* **1998**, 53a (10-11), 919–927.
- [139] H. Naili, H. Ettis, S. Yahyaoui, T. Mhiri, *Mater. Res. Bull.* **2006**, 41, 1990–1999.
- [140] H. A. Höpfe, S. J. Sedlmaier, *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (9), 3467–3474.
- [141] J. L. Yuan, H. Zhang, J. T. Zhao, H. H. Chen, X. X. Yang, G. B. Zhang, *Opt. Mater.* **2008**, 30, 1369–1374.
- [142] E. V. Murashova, N. N. Chudinova, A. B. Ilyukhin, *Kristallografiya* **2007**, 52 (2), 252–255.
- [143] H. A. Höpfe, *J. Solid State Chem.* **2009**, 182 (7), 1786–1791.
- [144] a) H.Y.-P. Hong, *Acta Cryst.* **1974**, B30, 1857–1861; b) J. Majling, S. Raninec, S. Durovic, *Calculated Powder Diffraction Patterns for Anhydrous Phosphates* **1979**, 30, 227.

- [145] a) N. N. Chudinova, G. M. Balagina, *Inorg. Mater.* **1979**, 15 (5), 650–654; b) N. N. Chudinova, G. M. Balagina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1979**, 15 (5), 828–832.
- [146] P. P. Mel'nikov, L. N. Komissarova, T. A. Butuzova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1981**, 17 (11), 2110–2112.
- [147] Z. A. Ezhova, I. V. Tananaev, E. M. Koval, *Zh. Neorg. Khim.* **1981**, 26 (2), 357–362.
- [148] G. I. Dorokhova, O. G. Karpov, *Kristallografiya* **1984**, 29, 677–680.
- [149] a) N. Y. Anisimova, V. K. Trunov, N. B. Karmanovskaya, N. N. Chudinova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1992**, 28, 441–444.
- [150] A. Bejaoui, K. Horchani-Naifer, M. Ferid, *Acta Cryst.* **2008**, E64 (8), i48.
- [151] M. Rzaigui, N. Kbir Ariguib, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1985**, 94, 619–620.
- [152] H. A. Höpfe, M. Daub, *Z. Kristallogr.* **2012**, 227 (8), 535–539.
- [153] R. Masse, J. C. Grenier, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **1972**, 95, 136–142.
- [154] a) Z. A. Ezhova, I. V. Tananaev, L. N. Zorina, E. M. Koval, N. P. Soshchin, *Inorg. Mater.* **1978**, 14 (11), 1610–1614; b) Z. A. Ezhova, I. V. Tananaev, L. N. Zorina, E. M. Koval, N. P. Soshchin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1978**, 14 (11), 2067–2072.
- [155] L. Pauling, J. Sherman, *Z. Kristallogr.* **1937**, 96 (1-6), 481–487.
- [156] a) A. Mbarek, M. Fourati, D. Zambon, D. Avignant, *Acta Cryst.* **2010**, E66 (6), i46; b) N. N. Chudinova, *Inorg. Mater.* **1979**, 15 (5), 654–658; c) N. N. Chudinova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1979**, 15 (5), 833–837; d) A. F. Selevich, A. P. Viskup, *Sviridov Readings* **2013**, 9, 177–183.
- [157] a) K. M. White, P. L. Lee, P. J. Chupas, K. W. Chapman, E. A. Payzant, A. C. Jupe, W. A. Bassett, C.-S. Zha, A. P. Wilkinson, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3728–3734; b) R. W. G. Wyckoff, *The Structure of Crystals* **1951**, 3, 429–431; c) H. Völlenkne, A. Wittmann, H. Nowotny, *Monatsh. Chem.* **1963**, 94, 956–963.
- [158] I. L. Botto, E. J. Baran, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 430, 283–288.
- [159] G. R. Levi, G. Peyronel, *Z. Kristallogr.* **1935**, 92, 190–209.
- [160] M. W. Shafer, *J. Appl. Phys.* **1965**, 36, 1145–1152.
- [161] V. G. Kuznetsov, V. P. Vasil'eva, *Inorg. Mater.* **1967**, 3 (2), 316–321.
- [162] O. M. Ukrainskaya, L. F. Yastrebova, I. V. Tananaev, T. A. Balyuk, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1971**, 7 (4), 624–629.
- [163] M. Kizilyalli, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, 38 (3), 483–486.
- [164] F.-N. Shi, F. A. A. Paz, P. Ribeiro-Claro, J. Rocha, *Chem. Commun.* **2013**, 49 (99), 11668–11670.
- [165] a) V. G. Kuznetsov, S. M. Petushkova, I. V. Tananaev, *Zh. Neorg. Khim.* **1972**, 17 (5), 1276–1281; b) V. G. Kuznetsov, S. M. Petushkova, I. V. Tananaev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1972**, 17 (5), 663–665; c) S. M. Petushkova, V. G. Kuznetsov, I. V. Tananaev, S. O. Samojlova, *Zh. Neorg. Khim.* **1972**, 17 (9), 2364–2368.
- [166] D. Agrawal, F. A. Hummel, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127 (7), 1550–1554.
- [167] R. Essehli, A. Lamhamdi, A. Tahiri Alaoui, B. El Bali, E. Mejdoubi, M. Lachkar, M. Dusek, K. Fejfarova, *J. Chem. Crystallogr.* **2012**, 42 (5), 475–485.
- [168] L. S. Ivashkevich, A. S. Lyakhov, A. F. Selevich, D. Ilieva, A. I. Lesnikovich, *Z. Kristallogr.* **2002**, 217 (11), 605–608.
- [169] A. Sungur, M. Kizilyalli, D. S. Jones, *J. Less-Common Met.* **1983**, 93 (2), 441–445.
- [170] M. Mesfar, M. Abdelhedi, M. Dammak, M. Ferid, *J. Mol. Struct.* **2012**, 1028, 196–199.
- [171] K. R. Albrand, R. Attig, J. Fenner, J. P. Jeser, D. Mootz, *Mater. Res. Bull.* **1974**, 9, 129–140.
- [172] H. G. Danielmeyer, J. P. Jeser, E. Schönherr, W. Stetter, *J. Cryst. Growth* **1974**, 22, 298–302.
- [173] M. Bagieu-Bucher, D. Tranqui, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **1970**, 93, 505–508.
- [174] D. Tranqui, M. Bagieu, A. Durif, *Acta Cryst.* **1974**, B30, 1751–1755.
- [175] a) Y.-H. Lin, N.-H. Hu, Q.-G. Zhou, S.-X. Wu, *Chin. J. Appl. Chem.* **1983**, 1 (1), 33–39; b) H. Ettis, H. Naili, T. Mhiri, *Mater. Chem. Phys.* **2007**, 102, 275–280.
- [176] Y.-H. Lin, H. Ninghai, M.Y. Wang, E.-D. Shi, *Acta Chim. Sin.* **1982**, 40, 211–216.

- [177] S. Liu, G. Hong, N. Hu, *Acta Phys. Sin.* **1991**, 40 (1), 64–68.
- [178] F. Chehimi-Moumen, M. Ferid, *Acta Cryst.* **2007**, E63 (3), i89–i91.
- [179] M. Bagieu, I. Tordjman, A. Durif, G. Bassi, *Cryst. Struct. Commun.* **1973**, 2, 387–390.
- [180] a) Y.-H. Lin, N.-H. Hu, Q.-L. Zhou, E.-D. Shi, M.-Y. Wang, S.-Z. Liu, S.-X. Wu, *K'o Hsueh T'ung Pao* **1982**, 27, 281–284; b) B. Jezowska-Trzebiatowska, Z. Mazurak, T. Lis, *Acta Cryst.* **1980**, B36, 1639–1641; c) A. Y. Sazhenkov, V. A. Masloboev, N. F. Sklokina, V. G. Tkachenko, V. P. Chaikin, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1991**, 36 (11), 1642–1645.
- [181] K.-J. Zhou, Y.-T. Qian, G.-Y. Hong, *Cryst. Struct. Commun.* **1982**, 11, 1695–1699.
- [182] H. Y.-P. Hong, J. W. Pierce, *Mater. Res. Bull.* **1974**, 9, 179–190.
- [183] K. Horchani-Naifer, M. Ferid, *Acta Cryst.* **2008**, E64 (6), i33.
- [184] a) A. Durif, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **1971**, 94, 314–318; b) D. Tranqui, M. Bagieu-Beucher, A. Durif, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **1972**, 95, 437–440
- [185] a) A. Katrusiak, F. Kaczmarek, *Cryst. Res. Technol.* **1995**, 30 (4), 501–507; b) O. V. Dimitrova, D. A. Ksenofontov, V. Massa, O. V. Yakubovich, G. I. Dorokhova, *Moscow Univ. Geol. Bull.* **2004**, 2004 (3), 48–55.
- [186] a) J. Zhu, H. Chen, Y. D. Wang, S. Zhang, W. D. Cheng, H. T. Guan, *Chin. J. Struct. Chem.* **2011**, 30 (5), 648–653; b) S. Jaulmes, *C. R. Acad. Sci.* **1969**, C268, 935.
- [187] J. Zhu, W.-D. Cheng, H. Zhang, *Acta Cryst.* **2008**, E64 (11), i74.
- [188] H. Schulz, K. H. Thiemann, J. Fenner, *Mater. Res. Bull.* **1974**, 9, 1525–1530.
- [189] a) M. Rzaigui, N. Kbir Ariguib, M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, *J. Solid State Chem.* **1984**, 52, 61–65; M. Rzaigui, N. Kbir Ariguib, *J. Solid State Chem.* **1985**, 56, 122–125.
- [190] M. S. Wickleder, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2011–2087.
- [191] W. T. Barrett, W. E. Wallace, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 366–369.
- [192] D. F. Becker, J. S. Kasper, *Acta Cryst.* **1957**, 10, 332–337.
- [193] a) M. Elander, G. Hägg, A. Westgren, *Ark. Kemi, Mineral. Geol.* **1935**, 12B, 1–6; b) W. B. Pearson, *Can. J. Phys.* **1964**, 42 (3), 519–525; c) J. Nuss, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1152–1157.
- [194] a) K. Meisel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, 240 (4), 300–312; b) M. Zumbusch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1941**, 245 (4), 402–408.
- [195] a) S. Ono, F. L. Hui, J. G. Despault, L. D. Calvert, J. B. Taylor, *J. Less-Common Met.* **1971**, 25, 287–294; b) Y. Wang, L. D. Calvert, M. L. Smart, J. B. Taylor, E. J. Gabe, *Acta Cryst.* **1979**, B35, 2186–2188.
- [196] H. G. von Schnering, W. Dahlmann, *Naturwissenschaften* **1971**, 58 (12), 623–624.
- [197] W. Dahlmann, H. G. von Schnering, *Naturwissenschaften* **1973**, 60 (9), 429.
- [198] A. I. Zaslavskii, Y. D. Kondrashev, S. S. Tolkachev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1950**, 75, 559–561.
- [199] F. R. Theobald, R. Cabala, J. Bernard, *J. Solid State Chem.* **1976**, 17 (4), 431–438.
- [200] A. M. Bystroem, *Acta Chem. Scand.* **1949**, 3, 163–173.
- [201] S. H. Hong, S. Asbrink, *Acta Cryst.* **1982**, B38, 713–719.
- [202] L. Pauling, S. B. Hendricks, *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, 47 (3), 781–790.
- [203] W. Hofmann, *Z. Kristallogr.* **1933**, 86 (1-6), 225–245.
- [204] N. Terao, *J. Less-Common Met.* **1971**, 23, 159–169.
- [205] R. S. Mitchell, *Z. Kristallogr.* **1956**, 108, 296–315.
- [206] a) Z. G. Pinsker, *Tr. Inst. Kristallogr. Akad. Nauk SSSR* **1952**, 7, 35–48; b) X.-X. Sun, Y.-L. Li, G.-H. Zhong, H.-P. Lü, Z. Zeng, *Physica B* **2012**, 407 (4), 735–739.
- [207] E. A. Owen, L. Pickup, J. O. Roberts, *Z. Kristallogr.* **1935**, 91 (1-6), 70–76.
- [208] W. Harms, *Dissertation*, Universität Freiburg, **2008**.
- [209] a) W. L. Bragg, *Phil. Mag.* **1914**, 28, 255–360; b) E. A. Owen, E. L. Yates, *Phil. Mag.* **1933**, 15 (98), 472–487.
- [210] W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.* **1952**, 5 (1), 19–21.
- [211] K. Bachmayer, H. N. Nowotny, A. Kohl, *Monatsh. Chem.* **1955**, 86, 39–43.

- [212] a) R. E. Bodnar, H. Steinfink, *Inorg. Chem.* **1967**, 6 (2), 327–330; b) G. D. Brunton, M. Steinfink, *Inorg. Chem.* **1971**, 10 (10), 2301–2303.
- [213] R. G. Yusupov, C. J. Stanley, M. D. Welch, J. Spratt, G. Cressey, M. S. Rumsey, R. Seltmann, E. Igamberdiev, *Mineral. Mag.* **2009**, 73 (1), 43–50.
- [214] a) B. Boren, *Ark. Kemi, Mineral. Geol.* **1933**, 11A (10), 1–28; b) G. A. Landrum, R. Hoffmann, J. Evers, H. Boysen, *Inorg. Chem.* **1998**, 37 (22), 5754–5763.
- [215] H. R. von Gärtner, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paläontol.* **1930**, 61A, 1–30.
- [216] a) Y. Jiang, J. R. Smith, G. R. Odette, *Acta Mater.* **2010**, 58 (5), 1536–1543; b) W. G. Mumme, A. D. Wadsley, *Acta Cryst.* **1968**, B24 (10), 1327–1333.
- [217] a) M. Ijjaali, B. Malaman, C. Gleitzer, J. K. Warner, J. A. Hriljac, A. K. Cheetham, *J. Solid State Chem.* **1990**, 86, 195–205; b) B. Ech Chahed, F. Jeannot, B. Malaman, C. Gleitzer, *J. Solid State Chem.* **1988**, 74, 47–59; c) E. Elkaim, J. F. Berar, C. Gleitzer, B. Malaman, M. Ijjaali, C. Lecomte, *Acta Cryst.* **1996**, B52, 428–431.
- [218] a) N. Khosrovani, A. W. Sleight, T. Vogt, *J. Solid State Chem.* **1997**, 132, 355–360; b) J. S. O. Evans, J. C. Hanson, A. W. Sleight, *Acta Cryst.* **1998**, B54, 705–713.
- [219] a) K. Brandt, *Ark. Kemi, Mineral. Geol.* **1943**, 17A (6), 1–13; b) M. J. Isasi, R. Saez-Puche, M. L. Veiga, C. Pico, A. Jerez, *Mater. Res. Bull.* **1988**, 23, 595–601.
- [220] P. Rittner, R. Glaum, *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 162–169.
- [221] D. Balz, K. Plieth, *Z. Elektrochem.* **1955**, 59, 545–551.
- [222] D. Babel, E. Herdtweck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 487 (1), 75–84.
- [223] a) D. B. McWhan, P. C. Souers, G. Jura, *Phys. Rev.* **1966**, 143 (2), 385–389; b) H. E. Swanson, M. C. Morris, E. H. Evans, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* **1964**, 25 (4), 56.
- [224] a) B. T. Matthias, R. M. Bozorth, J. H. Van Vleck, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7 (5), 160; b) N. G. Nereson, C. E. Olsen, G. P. Arnold, *Phys. Rev.* **1962**, 127 (6), 2101; c) C. Haas, *CRC Crit. Rev. Solid State Sci.* **1970**, 1, 47; d) R. G. Bedford, E. Catalano, *J. Solid State Chem.* **1971**, 3, 112–124; e) G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 3rd ed., **1975**, 1092; f) P. Wachter, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **1979**, 2, 507–574; g) T. R. McGuire, B. E. Argyle, M. W. Shafer, and J. S. Smart, *Appl. Phys. Lett.* **1962**, 1 (1), 17–18.
- [225] R. C. Rau, Proc. Conf. Rare Earth Res., 3rd, Clearwater, Florida, **1963**, 117–134.
- [226] D. Taylor, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* **1984**, 83, 5–9.
- [227] G. W. Cunningham, *React. Mater.* **1963**, 6, 63–66.
- [228] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures - Volume 1*, Interscience Publishers, New York, 2nd ed. **1963**, 85–237.
- [229] R. C. Rau, *Acta Cryst.* **1966**, 20, 716–723.
- [230] D. Grier, G. McCarthy, *ICDD Grant-in-Aid* **1991**, North Dakota State University, Fargo, ND, USA. (PDF-2 ^[34])
- [231] a) H. Bärnighausen, G. Brauer, *Acta Cryst.* **1962**, 15 (10), 1059; b) G. C. Allen, M. B. Wood, J. M. Dyke, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, 35 (7), 2311–2318; c) E. A. Samuel, W. N. Delgass, *Mössbauer Effects Methodology* **1976**, 10, 261–290; d) L. Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **1979**, 3, 337–400; e) G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 3rd ed., **1975**, 1091.
- [232] V. Katari, S. N. Achary, S. K. Deshpande, P. D. Babu, A. K. Sinha, H. G. Salunke, N. Gupta, A. K. Tyagi, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (31), 17900–17913.
- [233] a) H. Bommer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, 241, 273–280; b) Z. K. Heiba, Y. Akin, W. Sigmund, Y. S. Hascicek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 1411–1416; c) A. Saiki, N. Ishizawa, N. Mizutani, M. Kato, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **1985**, 93, 649–654.
- [234] a) W. H. Zachariasen, *Norsk Geologisk Tidsskrift* **1927**, 9, 310–316; b) M. C. Morris, H. F. McMurdie, E. H. Evans, B. Paretzkin, H. S. Parker, N. P. Pyrras, C. R. Hubbard, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* **1984**, 25 (20), 50.
- [235] W. H. Zachariasen, *Skrifter utgitt av det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo 1: Matematisk-Naturvidenskapelig Klasse* **1928**, 1–165.

- [236] G. Chen, J. R. Peterson, K. E. Brister, *J. Solid State Chem.* **1994**, *111*, 437–439.
- [237] H. L. Yakel, *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 564–569; b) J. Gouteron, D. Michel, A. M. Lejus, J. Zarembowitch, *J. Solid State Chem.* **1981**, *38*, 288–296; c) M. C. Morris, H. F. McMurdie, E. H. Evans, B. Paretzkin, H. S. Parker, N. P. Pyrras, C. R. Hubbard, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* **1984**, *25* (20), 52.
- [238] a) D. B. Faithful, S. M. Johnson, I. J. McColm, *Rev. Chim. Minéral.* **1973**, *10*, 291–302; b) M. Drofenik, L. Golic, D. Kolar, *J. Cryst. Growth* **1974**, *21* (1), 170; c) I. N. Shabanova, E. I. Zabolotskii, *Fiz. Tverd. Tela* **1979**, *21*, 2147; d) R. McPherson, *J. Mater. Sci.* **1983**, *18* (5), 1341–1345; e) L. A. Tucker, F. J. Carney, P. McMillan, S. H. Lin, L. Eyring, *Appl. Spectrosc.* **1984**, *38* (6), 857–860; f) J. L. G. Fierro, S. Mendioroz, A. M. Olivan, *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, *100*, 303–310; g) P. Caro, P. Porcher, *J. Magn. Magn. Mater.* **1986**, *58* (1-2), 61–66; h) S. L. Bennett, C. B. Finch, H. L. Yakel, J. Brynestad, G. W. Clark, *J. Cryst. Growth* **1977**, *41*, 309–310; h) G. Chen, R. G. Haire, J. R. Peterson, *J. Solid State Chem.* **1993**, *102*, 126–131; i) J. Osterwalder, A. Wisard, E. Jilek, P. Wachter, *J. Magn. Magn. Mater.* **1985**, *47&48*, 586–588; j) M. Shyamala, S. R. Dharwadkar, M. S. Chandrasekharaiah, *J. Nucl. Mater.* **1981**, *101* (3), 359–361; k) M. Zinkevich, *Prog. Mater. Sci.* **2007**, *52* (4), 597–647; l) E. P. Miklashevskaja, J. Bielek, I. Cerven, *Thermochim. Acta* **1985**, *93*, 497–500.
- [239] a) M. Foéx, J.-P. Traverse, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **1966**, *89*, 184–205; b) M. Foéx, J.-P. Traverse, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* **1966**, *3*, 429–453. c) G. Busca, *Heterogeneous Catalytic Materials*, 1st ed., Elsevier, **2014**, 114–115.
- [240] a) R. M. Imamov, N. A. Ragimli, S. A. Semiletov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1974**, *19* (4), 466–467.
- [241] a) L. O. Hagman, P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22* (6), 1822–1832; b) H. Kohler, H. Schulz, *Mater. Res. Bull.* **1985**, *20* (12), 1461–1471; c) H. Kohler, H. Schulz, *Mater. Res. Bull.* **1986**, *21* (1), 23–31.
- [242] a) F. Hulliger, O. Vogt, *Solid State Commun.* **1970**, *8*, 771–772; b) H. Raffius, B. D. Mosel, W. Miller-Warmuth, U. Pegelow, C. Hadenfeldt, W. Jeitschko, T. Vomhof, *J. Phys. Chem. Solids* **1994**, *55* (2), 219–227; c) R. Cardoso Gil, W. Schnelle, Y. Grin, H. G. von Schnering, 7th European Conference On Solid State Chemistry, Book of Abstracts, **1999**, *1*, 117; d) U. Schwarz, R. Cardoso Gil, Y. Grin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2163.
- [243] W. Schmettow, C. Mensing, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *510*, 51–60.
- [244] a) G. Bruzzone, A. Ferro Ruggiero, G. L. Olcese, *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti* **1964**, *36*, 66–69; b) J. K. Howell, L. L. Pytlewski, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1970**, *6*, 681–686; c) K. E. Mironov, G. P. Brygalina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1974**, *10*, 787–789.
- [245] F. Hulliger, *J. Magn. Magn. Mater.* **1978**, *8*, 183–205.
- [246] S. M. Myers, A. Narath, *Phys. Rev. B* **1974**, *9* (1), 227–237.
- [247] M. Horne, P. Strange, W. M. Temmerman, Z. Szotek, A. Svane, H. Winter, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, 5061–5070.
- [248] E. D. Jones, *Phys. Rev.* **1969**, *180* (2), 455–475.
- [249] M. Wittmann, W. Schmettow, D. Sommer, W. Bauhofer, H. G. von Schnering, *Solid Compounds of Transition Elements*, Intern. Conference, Stuttgart, **1979**, Book of Abstracts, 217–218.
- [250] H. G. von Schnering, M. Wittmann, D. Sommer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *510*, 61–71.
- [251] T. Chaltopadhyay, P. J. Brown, P. Thalmeier, W. Bauhofer, H. G. von Schnering, *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (1), 269–282.
- [252] H. G. von Schnering, M. Wittmann, *Z. Naturforsch.* **1980**, *35b*, 824–831.
- [253] a) H. C. J. de Decker, C. H. MacGillavry, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique* **1941**, *60*, 153–175; b) H. Arnold, *Z. Kristallogr.* **1986**, *177*, 139–142; c) H. E. Swanson, H. F. McMurdie, M. C. Morris, E. H. Evans, B. Paretzkin, J. H. DeGroot, S. J. Carmel, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* **1971**, *25* (9), 91.
- [254] D. W. J. Cruickshank, *Acta Cryst.* **1964**, *17*, 677–679.
- [255] a) D. Stachel, I. Svoboda, H. Fuess, *Acta Cryst.* **1995**, *C51*, 1049–1050; b) C. H. MacGillavry, H. C. J. de Decker, L. M. Nijland, *Nature* **1949**, *164*, 448–449; c) H. E. Swanson, H. F. McMurdie, M. C. Morris, E. H. Evans, B. Paretzkin, J. H. DeGroot, S. J. Carmel, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* **1971**, *25* (9), 88.

- [256] a) E. H. Arbib, B. Elouadi, J. P. Chaminade, J. Darriet, *J. Solid State Chem.* **1996**, *127*, 350–353; b) H. C. J. de Decker, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique* **1941**, *60*, 413–427; c) H. E. Swanson, H. F. McMurdie, M. C. Morris, E. H. Evans, B. Paretzkin, J. H. DeGroot, S. J. Carmel, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* **1971**, *25* (9), 86.
- [257] a) K. H. Jost, *Acta Cryst.* **1964**, *17*, 1593–1598; b) B. Beagley, D. W. J. Cruickshank, T. G. Hewitt, A. Haaland, *Trans. Faraday Soc.* **1967**, *63*, 836–845; c) B. Lüer, M. Jansen, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 247–248.
- [258] a) B. Beagley, D. W. J. Cruickshank, T. G. Hewitt, K. H. Jost, *Trans. Faraday Soc.* **1969**, *65*, 1219–1230; b) M. Jansen, S. Strojek, *Z. Naturforsch.* **1997**, *52b*, 906–910.
- [259] K. H. Jost, *Acta Cryst.* **1966**, *21*, 34–37.
- [260] a) M. Möbs, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *514*, 39–48; b) K. H. Jost, M. Schneider, *Acta Cryst.* **1981**, *B37*, 222–224; c) M. Jansen, M. Voss, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 120–121.
- [261] a) M. Jansen, M. Möbs, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4486–4488; b) M. Jansen, M. Voss, H. J. Deiseroth, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1023–1024.
- [262] A. Dimitrov, B. Ziemer, W. D. Hunnius, M. Meisel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42* (22), 2484–2486.
- [263] a) R. Hultgren, N. S. Gingrich, B. E. Warren, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 351–355; b) H. Krebs, W. Holz, K. H. Worms, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 1031–1037; c) Y. L. Du, C. Y. Ouyang, S. Q. Shi, M. S. Lei, *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 093718; d) K. Lejaeghere, V. Van Speybroeck, G. Van Oost, S. Cottenier, *Crit. Rev. Solid State* **2014**, *39* (1), 1–24; e) S. Appalakondaiah, G. Vaitheeswaran, S. Lebegue, N. E. Christensen, A. Svane, *Phys. Rev. B* **2012**, *86* (3), 035105; f) W. A. Crichton, M. Mezouar, G. Monaco, S. Falconi, *Powder Diffr.* **2003**, *18* (2), 155–158; g) A. Brown, S. Rundqvist, *Acta Cryst.* **1965**, *19*, 684–685; h) I. Shirovani, S. Shiba, K. Takemura, O. Shimomura, T. Yagi, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 1031–1037; i) L. Cartz, S. R. Srinivasa, R. J. Riedner, J. D. Jorgensen, T. G. Worlton, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 1718–1721; j) S. Lange, P. Schmidt, T. Nilges, *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (10), 4028–4035; k) H. Thiel, *Ann. Phys.* **1956**, *17*, 122–125.
- [264] R. Ahuja, *Phys. Stat. Sol. B* **2003**, *235* (2), 282–287.
- [265] V. Brazhkin, A. Zerr, *J. Mater. Sci.* **1992**, *27*, 2677–2681.
- [266] a) H. Thurn, H. Krebs, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 1101–1102; b) V. V. Nechaeva, N. D. Talanov, A. I. Soklakov, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **1979**, *24*, 1097.
- [267] M. Ruck, D. Hoppe, B. Wahl, P. Simon, Y. Wang, G. Seifert, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7788–7792.
- [268] A. Simon, H. Bormann, J. Horakh, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1235–1240.
- [269] V. A. Kovarskii, R. G. Lepilina, N. A. Smirnova, Z. G. Fratkin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1971**, *196* (6), 1355.
- [270] A. Simon, H. Bormann, H. Craubner, *Phosphorus Sulfur* **1987**, *30*, 507–510.
- [271] H. Okudera, R. E. Dinnebier, A. Simon, *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 259–264.
- [272] R. Ahuja, *Phys. Stat. Sol. B* **2003**, *235* (2), 282–287.
- [273] a) J. C. Jamieson, *Science* **1963**, *139*, 1291–1292; b) T. Kikegawa, H. Iwasaki, *Acta Cryst.* **1983**, *B39*, 158–164.
- [274] M. Marques, G. J. Ackland, L. F. Lundegaard, S. Falconi, C. Hejny, M. I. McMahon, J. Contreras-Garcia, M. Hanfland, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 054120.
- [275] G. Balducci, G. Gigli, M. Guido, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70* (6), 3146–3148.
- [276] C. Hadenfeldt, H. U. Terschüren, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *597*, 69–78.
- [277] C. Litterscheid, R. Glaum, *Phosphorus Res. Bull.* **2005**, *19*, 54–59.
- [278] S. Titlbach, *Dissertation*, Universität Bonn, **2013**.
- [279] M. Schöneborn, R. Glaum, F. Reinauer, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181* (6), 1367–1376.
- [280] M. Schöneborn, *Dissertation*, Universität Bonn, **2009**.
- [281] a) V. R. Porter, R. Roy, *Bull. Am. Ceram. Soc.* **1964**, *43*, 263; b) V. R. Porter, *Dissertation*, Pennsylvania State University, **1965**.
- [282] P. G. Wahlbeck, P. W. Gilles, *J. Am. Ceram. Soc.* **1966**, *49* (4), 180–183.

- [283] A. Weir, P. Westerhoff, L. Fabricius, K. Hristovski, N. von Goetz, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, 46 (4), 2242–2250.
- [284] M. J. Gázquez, J. P. Bolívar, R. Garcia-Tenorio, F. Vaca, *Mater. Sci. Appl.* **2014**, 5 (7), 441–458.
- [285] I. Djerdj, A. M. Tonejc, *J. Alloys Compd.* **2006**, 413, 159–174.
- [286] a) T. A. Al-Dhahir, *Diyala J. Pure Sci.* **2013**, 9 (2), 108–119; b) S. Q. Wu, M. Ji, C. Z. Wang, M. C. Nguyen, X. Zhao, K. Umamoto, R. M. Wentzcovitch, K. M. Ho, *J. Phys. Condens. Matter* **2014**, 26 (3), 035402; c) A. Rubio-Ponce, A. Conde-Gallardo, D. Olguin, *Phys. Rev. B* **2008**, 78, 035107; d) F. Schossberger, *Z. Kristallogr.* **1942**, 104, 358–374; e) C. J. Howard, T. M. Sabine, F. Dickson, *Acta Cryst.* **1991**, B47, 462–468; f) V. I. Khitrova, M. F. Bundule, Z. G. Pinsker, *Kristallografiya* **1977**, 22, 1253–1258; g) J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller, J. W. Richardson Jr., J. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3639–3646; h) C. Legrand, J. Delville, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **1953**, 236, 944–946; i) D. T. Cromer, K. Herrington, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 4708–4709; j) J. Li, G. Song, M. Wang, B. Zhang, *Acta Phys. Sin.* **2007**, 56 (6), 3379–3387; k) H. E. Swanson, H. F. McMurdie, M. C. Morris, E. H. Evans, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* **1969**, 25 (7), 82–83.
- [287] E. P. Meagher, G. A. Lager. *Can. Mineral.* **1979**, 17, 77–85.
- [288] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures - Volume 1*, Interscience Publishers, New York, 2nd ed. **1963**, 239–444.
- [289] a) K. M. Glassford, J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 1284–1298; b) K. M. Glassford, N. Troullier, J. L. Martins, J. R. Chelikowsky, *Solid State Commun.* **1990**, 76 (5), 635–638; c) Y. Kudoh, H. Takeda, *Physica B+C* **1986**, 139–140, 333–336; d) I. E. Grey, C. Li, C. M. MacRae, L. A. Bursill, *J. Solid State Chem.* **1996**, 127, 240–247; e) W. H. Baur, A. A. Khan, *Acta Cryst.* **1971**, B27, 2133–2139; f) W. H. Baur, *Acta Cryst.* **1956**, 9, 515–520; g) T. Zhang, P. Wojtal, O. Rubel, I. Zhitomirsky, *RSC Adv.* **2015**, 5 (129), 106877–106885; h) S. Zhao, B. Xu, N. Sun, Z. Sun, Y. Zeng, L. Meng, *Int. J. Hydrog. Energy* **2015**, 40 (28), 8721–8731; i) Z. Xu, J. Rossmeisl, J. R. Kitchin, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119 (9), 4827–4833; j) H. Shiiba, M. Nakayama, M. Nogami, *Solid State Ionics* **2010**, 181, 994–1001; k) C. M. B. Henderson, K. S. Knight, A. R. Lennie, *The Open Mineralogy Journal* **2009**, 3, 1–11; l) M. Niu, D. Cheng, L. Huo, X. Shao, *J. Alloys Compd.* **2012**, 539, 221–225; m) D. M. Tobaldi, A. Tucci, A. Sever Skapin, L. Esposito, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2010**, 30, 2481–2490; n) M. Murugesan, P. Kuppusami, E. Mohandas, *Mater. Res. Bull.* **2010**, 45, 6–8; o) S. E. Rasmussen, *Powder Diffr.* **2003**, 18, 281–284; p) T. M. Sabine, C. J. Howard, *Acta Cryst.* **1982**, B38, 701–702; q) K. Sugiyama, Y. Takeuchi, *Z. Kristallogr.* **1991**, 194, 305–313; r) E. Dorotti, L. Cario, B. Corraze, E. Janod, C. Vaju, H.-J. Koo, E. Kan, M.-H. Whangbo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5704–5710.
- [290] a) K. Sugiyama, Y. Takeuchi, *Z. Kristallogr.* **1991**, 194, 305–313; b) W. Gonschorek, *Z. Kristallogr.* **1982**, 160, 187–203; c) H. Seki, N. Ishizawa, N. Mizutani, M. Kato, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **1984**, 92, 219–223; d) W. H. Baur, *Naturwissenschaften* **1955**, 42, 295–296; e) W. Gonschorek, R. Feld, *Z. Kristallogr.* **1982**, 161, 1–5; f) S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 3206–3211; g) R. Restori, D. Schwarzenbach, J. R. Schneider, *Acta Cryst.* **1987**, B43, 251–257; h) H. Shintani, S. Sato, Y. Saito, *Acta Cryst.* **1975**, B31, 1981–1982; i) L. Vegard, *Phil. Mag.* **1916**, 32, 505–518; j) U. Gesenhues, T. Rentschler, *J. Solid State Chem.* **1999**, 143, 210–218; k) E. L. Sham, M. A. G. Aranda, E. M. Farfan-Torres, J. C. Gottifredi, M. Martinez-Lara, S. Bruque, *J. Solid State Chem.* **1998**, 139, 225–232; l) K. Fukuda, I. Fuji, R. Kitoh, *Acta Cryst.* **1993**, B49, 781–783; m) P. Ballirano, R. Caminiti, *J. Appl. Crystallogr.* **2001**, 34, 757–762; n) X. Bokhimi, A. Morales, F. Pedraza, *J. Solid State Chem.* **2002**, 169, 176–181; o) M. Okrusch, R. Hock, U. Schüssler, A. Brummer, M. Baier, H. Theisinger, *Am. Mineral.* **2003**, 88, 986–995; p) V. M. Goldschmidt, T. Barth, D. Holmsen, G. Lunde, W. Zachariasen, *J. Br. Ceram. Soc.* **1984**, 83, 32–37; q) P. F. Kerr, *Econ. Geol.* **1932**, 27, 614–643; r) D. K. Smith, M. E. Zolensky, *ICDD Grant-in-Aid* **1979**, Pennsylvania State University, University Park, PA, USA. (PDF-2^[34])
- [291] E. Sanchez, T. Lopez, R. Gomez, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, *J. Solid State Chem.* **1996**, 122, 309–314.
- [292] R. J. Swope, J. R. Smyth, A. C. Larson, *Am. Mineral.* **1995**, 80, 448–453.

- [293] a) M. Horn, C. F. Schwerdtfeger, E. P. Meagher, *J. Am. Ceram. Soc.* **1970**, *53*, 124–126; b) H. Wu, S. Lin, J. Wu, *J. Alloys Compd.* **2012**, *522*, 46–50; c) Z. J. Cheng, T. Y. Liu, C. X. Yang, H. X. Gan, F. W. Zhang, J. Y. Chen, *J. Phys. Chem. Solids* **2012**, *73*, 302–307; d) A. Y. Leinekugel-le-Cocq-Errien, P. Deniard, S. Jobic, E. Gautier, M. Evain, V. Aubin, F. Bart, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180* (1), 322–330; e) R. L. Parker, *Z. Kristallogr.* **1924**, *59*, 1–54; f) T. E. Weirich, M. Winterer, S. Seifried, H. Hahn, H. Fuess, *Ultramicroscopy* **2000**, *81*, 263–270; g) P. Ballirano, R. Caminiti, *J. Appl. Crystallogr.* **2001**, *34*, 757–762; h) T. E. Weirich, M. Winterer, S. Seifried, J. Mayer, *Acta Cryst.* **2002**, *A58*, 308–315; i) M. Wagemaker, G. J. Kearley, A. A. van Well, H. Mutka, F. M. Mulder, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 840–848; j) J. Li, G. Song, M. Wang, B. Zhang, *Chin. J. High Pressure Phys.* **2006**, *20* (2), 211–216; k) M. Calatayud, P. Mori-Sanchez, A. Beltran, A. Martin Pendas, E. Francisco, J. Andres, J. M. Recio, *Phys. Rev. B* **2001**, *64* (18), 184113; l) M. Rezaee, S. M. M. Khoie, K. H. Liu, *CrystEngComm* **2011**, *13* (16), 5055–5061; m) H. B. Weiser, W. O. Milligan, *J. Phys. Chem.* **1934**, *38*, 513–519.
- [294] a) D. Dambournet, K. W. Chapman, M. V. Koudriachova, P. J. Chupas, I. Belharouak, K. Amine, *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (13), 5855–5957; b) L. Pauling, J. H. Sturdivant, *Z. Kristallogr.* **1928**, *68*, 239–256; c) W. H. Baur, *Acta Cryst.* **1961**, *14*, 214–216; d) R. Weyl, *Z. Kristallogr.* **1959**, *111*, 401–420; e) H. E. Swanson, M. C. Morris, E. H. Evans, L. Ulmer, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* **1964**, *25* (3), 57.
- [295] E. Shojaee, M. Abbasnejad, M. Saedian, M. R. Mohammadzadeh, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 174302.
- [296] a) V. Swamy, L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaia, F. Langenhorst, A. S. Simionovici, M. Drakopoulos, V. Dmitriev, H. P. Weber, *Solid State Commun.* **2005**, *134*, 541–546; b) H. Sato, S. Endo, M. Sugiyama, T. Kikegawa, O. Shimomura, K. Kusaba, *Science* **1991**, *251*, 786–788.
- [297] Z. Fu, Y. Liang, S. Wang, Z. Zhong, *Phys. Stat. Sol. B* **2013**, *250* (10), 2206–2214.
- [298] D. J. Lacks, R. G. Gordon, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 2889–2908.
- [299] a) J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, N. Nonose, T. Kumagai, K. Aoki, H. Takei, *J. Solid State Chem.* **1994**, *113*, 27–36; b) M. Mamiya, K. Kataoka, S. Kikuchi, Y. Terajima, K. Tokiwa, J. Akimoto, *J. Phys. Chem. Solids* **2012**, *73* (12), 1460–1462.
- [300] a) S. K. Filatov, N. A. Bendeliani, B. Albert, J. Kopf, T. I. Dyuzheva, L. M. Lityagina, *Dokl. Akad. Nauk* **2007**, *413* (5), 624–628; b) P. Y. Simons, F. Dacheille, *Acta Cryst.* **1967**, *23*, 334–336; c) I. E. Grey, C. Li, I. C. Madsen, G. Braunshausen, *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 743–753; d) R. K. Linde, P. S. DeCarli., *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 319–325; e) N. A. Bendeliani, S. V. Popova, L. F. Vereshagin, *Geochem. Int.* **1966**, *3*, 387–390; f) R. G. McQueen, J. C. Jamieson, S. P. Marsh, *Science* **1967**, *155*, 1401–1404.
- [301] X. Zhong, J. Wang, S. Zhang, G. Yang, Y. Wang, *RSC Adv.* **2015**, *5* (67), 54253–54257.
- [302] a) J. F. Banfield, D. R. Veblen, D. J. Smith, *Am. Mineral.* **1991**, *76*, 343–353; b) P. Vöpel, *Dissertation*, Universität Gießen, **2018**; c) R. Marchand, L. Brohan, M. Tournoux, *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 1129–1133.
- [303] T. P. Feist, P. K. Davies, *J. Solid State Chem.* **1992**, *101*, 275–295.
- [304] L. Liu, *Science* **1978**, *199* (4327), 422–425.
- [305] N. Erdman, O. Warschkow, M. Asta, K. R. Poeppelmeier, D. E. Ellis, L. D. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10050–10056.
- [306] a) E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 6. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2004**; b) E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [307] C. Ma, G. R. Rossman, *Am. Mineral.* **2009**, *94* (5-6), 841–844.
- [308] E. Schwarzmann, *Spezielle Anorganische Chemie in Einzeldarstellungen (Bd. 1), Hydroxide, Oxidhydrate und Oxide: Neue Entwicklungen*, 1. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1976**, 95–99.
- [309] Y. Bando, S. Muranaka, Y. Shimada, M. Kyoto, T. Takada, *J. Cryst. Growth* **1981**, *53* (3), 443–450.
- [310] S. Andersson, L. Jahnberg, *Ark. Kemi* **1963**, *21*, 413–426.
- [311] Y. le Page, P. Strobel, *J. Solid State Chem.* **1982**, *44*, 273–281.
- [312] M. Bowden, G. White, W. Brown, M. Ryan, G. Gainsford, *Powder Diffr.* **1996**, *11*, 60–68.
- [313] I. E. Grey, L. M. D. Cranswick, C. Li, T. J. White, L. A. Bursill, *J. Solid State Chem.* **2000**, *150*, 128–138.
- [314] Y. le Page, P. Strobel, *J. Solid State Chem.* **1983**, *47*, 6–15.
- [315] S. Andersson, *Acta Chem. Scand.* **1960**, *14*, 1161–1172.

- [316] M. Marezio, D. Tranqui, S. Lakkis, C. Schlenker, *Phys. Rev. B* **1977**, *16*, 2811–2821.
- [317] C. Ma, O. Tschauner, J. R. Beckett, G. R. Rossman, W. Liu, *Am. Mineral.* **2012**, *97* (7), 1219–1225.
- [318] a) Y. le Page, M. Marezio, *J. Solid State Chem.* **1984**, *53*, 13–21; b) M. Marezio, P. D. Dernier, *J. Solid State Chem.* **1971**, *3*, 340–348; c) M. Marezio, D. B. McWhan, P. D. Dernier, J. P. Remeika, *J. Solid State Chem.* **1973**, *6*, 213–221; d) J. L. Hodeau, M. Marezio, *J. Solid State Chem.* **1979**, *29*, 47–62.
- [319] K. Tanaka, T. Nasu, Y. Miyamoto, N. Ozaki, S. Tanaka, T. Nagata, F. Hakoe, M. Yoshikiyo, K. Nakagawa, Y. Umetsu, K. Imoto, H. Tokoro, A. Namai, S. Ohkoshi, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15* (2), 653–657.
- [320] a) S. H. Hong, S. Åsbrink, *Acta Cryst.* **1982**, *B38*, 2570–2576; b) S. H. Hong, *Acta Chem. Scand. A* **1982**, *36*, 207–217; c) G. Åsbrink, S. Åsbrink, A. Magnéli, H. Okinaka, K. Kosuge, S. Kachi, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25* (10), 3889–3890.
- [321] a) A. A. Rusakov, G. S. Zhdanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1951**, *77*, 411–414; b) G. S. Zhdanov, A. A. Rusakov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1952**, *82*, 901–904; c) M. Onoda, *J. Solid State Chem.* **1998**, *136*, 67–73.
- [322] a) S. Åsbrink, A. Magnéli, *Acta Cryst.* **1959**, *12*, 575–581; b) I. E. Grey, C. Li, I. C. Madsen, *J. Solid State Chem.* **1994**, *113*, 62–73; c) S. Åsbrink, A. Magnéli, *Acta Chem. Scand.* **1957**, *11*, 1606–1607; d) S. Åsbrink, L. Gerward, J. S. Olsen, *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, *22* (2), 119–122; e) H. Iwasaki, N. F. H. Bright, J. F. Rowland, *J. Less-Common Met.* **1969**, *17*, 99–110.
- [323] S. Andersson, B. Collén, U. Kuylenstierna, A. Magnéli, *Acta Chem. Scand.* **1957**, *11*, 1641–1652.
- [324] C. E. Rice, W. R. Robinson, *Acta Cryst.* **1977**, *B33*, 1342–1348.
- [325] a) C. E. Rice, W. R. Robinson, *Mater. Res. Bull.* **1976**, *11*, 1355–1360; b) W. R. Robinson, *J. Solid State Chem.* **1974**, *9*, 255–260; c) C. E. Rice, W. R. Robinson, *J. Solid State Chem.* **1977**, *21*, 145–154; d) S. C. Abrahams, *Phys. Rev.* **1963**, *130*, 2230–2237; e) V. M. Goldschmidt, T. Barth, G. V. V. Lunde, *Skrifter utgitt av det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo 1: Matematisk-Naturvidenskapelig Klasse* **1928**, 1–165; f) G. Shirane, S. J. Pickart, R. Newnham, *J. Phys. Chem. Solids* **1960**, *13*, 166–168; g) M. G. Vincent, K. Yvon, A. Gruettner, J. Ashkenasi, *Acta Cryst.* **1980**, *A36*, 803–808; h) D. Taylor, *J. Br. Ceram. Soc.* **1984**, *83*, 92–98; i) L. J. Eckert, R. C. Bradt, *J. Appl. Phys.* **1973**, *44* (8), 3470–3472; j) F. Halla, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1929**, *184*, 421–427; k) H. E. Swanson, M. I. Cook, T. Isaacs, E. H. Evans, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Circ.* **1960**, *539* (9), 59; l) R. E. Newnham, Y. M. de Haan, *Z. Kristallogr.* **1962**, *117*, 235–237.
- [326] a) B. Buss, B. Krebs, *Inorg. Chem.* **1971**, *10* (12), 2795–2800; b) A. Alemi, E. Soleimani, Z. A. Starikova, *Acta Chim. Slov.* **2000**, *47* (1), 89–98.
- [327] a) I. I. Timofeeva, L. K. Shvedova, *Inorg. Mater.* **1972**, *8* (6), 1027–1029; b) A. N. Christensen, B. Lebech, *Acta Cryst.* **1978**, *B34*, 261–263.
- [328] G. Brauer, K. H. Zapp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *277* (3-4), 129–139.
- [329] G. Brauer, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1940**, *46* (7), 397–402.
- [330] P. Ehrlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1941**, *247* (1-2), 53–64.
- [331] S. B. Hendricks, P. R. Kesting, *Z. Kristallogr.* **1930**, *74* (1-6), 511–533.
- [332] S. Rundqvist, *Acta Chem. Scand.* **1966**, *20*, 2427–2434.
- [333] S. V. Ovsyannikov, X. Wu, A. E. Karkin, V. V. Shchennikov, G. M. Manthilake, *Phys. Rev. B* **2012**, *86* (2), 024106.
- [334] E. Hilti, *Naturwissenschaften* **1968**, *55* (3), 130–131.
- [335] D. Watanabe, O. Terasaki, A. Jostsons, J. R. Castles, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1968**, *25*, 292.
- [336] T. Fujimura, H. Iwasaka, T. Kikegawa, Y. Tsuchida, O. Terasaki, O. Shimomura, *High Pressure Res.* **1989**, *1* (3), 213–224.
- [337] M. E. Straumanis, H. W. Li, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, *305*, 143–147.
- [338] R. E. Loehman, C. N. R. Rao, J. M. Honig, *J. Phys. Chem.* **1969**, *73* (6), 1781–1784.
- [339] V. Dufek, F. Petru, V. Brozek, *Monatsh. Chem.* **1967**, *98*, 2424–2430.
- [340] M. G. Kostenko, A. V. Lukoyanov, V. P. Zhukov, A. A. Rempel, *J. Solid State Chem.* **2013**, *204*, 146–152.
- [341] A. N. Christensen, *Acta Chem. Scand.* **1990**, *44*, 851–852.

- [342] a) J. J. Melendez, Y. A. Zulueta, Y. Leyet, *Ceram. Int.* **2015**, *41* (1), 1647–1656; b) S. Bartkowski, M. Neumann, E. Z. Kurmaev, V. V. Fedorenko, S. N. Shamin, V. M. Cherkashenko, S. N. Nemnonov, A. Winiarski, D. C. Rubie, *Phys. Rev. B* **1997**, *56* (16), 10656–10667; c) T. H. Yu, S. J. Lin, P. Chao, C.-S. Fang, C.-S. Huang, *Acta Geol. Sin.* **1974**, *2*, 202–218; d) M. E. Straumanis, *J. Appl. Phys.* **1959**, *30*, 1965–1969; e) M. D. Banus, T. B. Reed, A. J. Strauss, *Phys. Rev. B* **1972**, *5* (8), 2775–2784; f) H. Bräkken., *Z. Kristallogr.* **1928**, *67*, 547–549; g) B. Paretzkin, *ICDD Grant-in-Aid 1956*, Polytechnic Institute Brooklyn, New York, USA. (PDF-2 ^[34]); h) U. Kuylenstierna, A. Magnéli, *Acta Chem. Scand.* **1956**, *10*, 1195–1196.
- [343] a) W. Rostoker, *Trans. Metall. Soc. AIME* **1952**, *194*, 981–982; b) E. S. Bumps, H. D. Kessler, M. Hansen, *Trans. Am. Soc. Met.* **1953**, *45*, 1008–1025.
- [344] W. Rostoker, *J. Met.* **1952**, *4*, 981–982.
- [345] S. Amano, D. Bogdanovski, H. Yamane, M. Terauchi, R. Dronskowski, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55* (5), 1652–1657.
- [346] a) S. Möhr, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620* (7), 1175–1178; b) S. Möhr, H. Müller-Buschbaum, Y. Grin, H. G. von Schnering *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622* (6), 1035–1037.
- [347] a) D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, A. S. Malin, *Acta Cryst.* **1967**, *23*, 307–313; b) C.-M. Leung, M. Weinert, P. B. Allen, R. M. Wentzcovitch, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 7857–7864; c) H. Terauchi, J. B. Cohen, T. B. Reed, *Acta Cryst.* **1978**, *A34*, 556–561.
- [348] S. Andersson, *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 415–419.
- [349] a) L. E. Fykin, S. P. Solov'ev, I. I. Kornilov, R. P. Ozerov, V. V. Vavilova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1970**, *191*, 96–99; b) I. I. Kornilov, V. V. Vavilova, L. E. Fykin, R. P. Ozerov, S. P. Solov'ev, V. P. Smirnov, *Metall. Trans.* **1970**, *1*, 2569–2571.
- [350] B. Holmberg, *Acta Chem. Scand.* **1962**, *16*, 1245–1250.
- [351] T. Novoselova, S. Malinov, W. Sha, A. Zhecheva, *Mater. Sci. Eng. A* **2004**, *371* (1-2), 103–112.
- [352] S. Andersson, B. Collén, G. Kruuse, U. Kuylenstierna, A. Magnéli, H. Pestmalis, S. Åsbrink, *Acta Chem. Scand.* **1957**, *11*, 1653–1657.
- [353] E. S. Makarov, L. M. Kuznetsov, *Zhurnal Strukturnoi Khimii* **1960**, *1*, 170–177.
- [354] D. David, E. A. Garcia, X. Lucas, G. Beranger, *J. Less-Common Met.* **1979**, *65*, 51–69.
- [355] A. Jostsons, A. S. Malin, *Acta Cryst.* **1968**, *B24*, 211–213.
- [356] S. Yamaguchi, M. Koiwa, M. Hirabayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1966**, *21*, 2096–2096.
- [357] a) P. A. T. Olsson, J. Blomqvist, C. Bjerken, A. R. Massih, *Comput. Mater. Sci.* **2015**, *97*, 263–275; b) A. Kumar, J. Wang, C. N. Tome, *Acta Mater.* **2015**, *85*, 144–154; c) A. Srivastava, M. Chauhan, R. K. Singh, *Phys. Stat. Sol. B* **2011**, *248* (12), 2793–2800; d) D. Chaltaraj, S. C. Parida, C. Majumder, *Physica B* **2011**, *406* (22), 4317–4321; e) M. Bulanova, I. Fartushna, K. Meleshevich, A. Samelyuk, *J. Alloys Compd.* **2014**, *598*, 61–67; f) K. Lejaeghere, V. Van Speybroeck, G. Van Oost, S. Cottenier, *Crit. Rev. Solid State* **2014**, *39* (1), 1–24; g) Q. Fang, W. Bai, J. Yang, H. Rong, N. Shi, G. Li, M. Xiong, Z. Ma, *Acta Geol. Sin.* **2013**, *87* (5), 1275–1280; h) H. T. Clark, *J. Met.* **1949**, *1*, 588–589; i) J. C. Schuster, H. Nowotny, C. Vaccaro, *J. Solid State Chem.* **1980**, *32*, 213–219; j) M. J. Kriegel, D. Pavlyuchkov, D. Chmelik, O. Fabrichnaya, K. Korniyenko, D. Heger, D. Rafaja, H. J. Seifert, *J. Alloys Compd.* **2014**, *584*, 438–446; k) S. Er, M. J. van Setten, G. A. de Wijs, G. Brocks, *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, *22*, 074208; l) S. V. Meschel, J. Pavlu, P. Nash, *J. Alloys Compd.* **2011**, *509* (17), 5256–5262; m) R. R. Pawar, V. T. Deshpande, *Acta Cryst.* **1968**, *A24*, 316–317; n) R. J. Wasilewski, *Trans. Metall. Soc. AIME* **1961**, *221*, 1231–1235; o) R. M. Wood, *Rev. Sci. Instrum.* **1962**, *33*, 1069–1076; p) H. E. Swanson, R. K. Fuyat, G. M. Ugrinic, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Circ.* **1954**, *539* (3), 4; q) I. Szanto, *Acta Tech. Acad. Sci. Hung.* **1955**, *13*, 363–372; r) A. W. Hull, *Phys. Rev.* **1921**, *18*, 88–89; s) R. A. Patterson, *Phys. Rev.* **1925**, *26*, 56; t) R. Sailer, G. McCarthy, *ICDD Grant-in-Aid 1993*, North Dakota State University, Fargo, ND, USA. (PDF-2 ^[34]); u) S. F. Glavatskikh, A. I. Gorshkov, *Dokl. Akad. Nauk* **1992**, *327* (1), 126–130.
- [358] a) J. Spreadborough, J. W. Christian. *Proc. Phys. Soc.* **1959**, *74* (5), 609–615; b) N. Schmitz-Pranghe, P. Duenner, *Z. Metallkd.* **1968**, *59*, 377–382.
- [359] J. D. Hanawalt, H. W. Rinn, L. K. Frevel, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **1938**, *10*, 457–512.

- [360] a) J. Haglund, F. Fernandez Guillermet, G. Grimvall, M. Korling, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 11685–11691; b) S. Schoenecker, X. Li, K. Koepernik, B. Johansson, L. Vitos, M. Richter, *RSC Adv.* **2015**, *5* (85), 69680–69689.
- [361] a) W. G. Burgers, F. M. Jacbeob, *Z. Kristallogr.* **1936**, *94*, 299–300; b) B. W. Levinger, *J. Met.* **1953**, *5*, 195; c) V. N. German, A. A. Bakanova, L. A. Tarasova, Y. N. Sumulov, *Sov. Phys. Solid State* **1970**, *12* (2), 490–491.
- [362] A. L. Kutepov, S. G. Kutepova, *Phys. Rev. B* **2003**, *67* (13), 132102.
- [363] a) Y. S. Chebotareva, S. G. Nuzhdina, *Phys. Met. Metallogr.* **1973**, *36* (1), 200–202; b) L. C. Ming, M. H. Manghnani, K. W. Katahara, *Acta Metall.* **1981**, *29* (3), 479–485.
- [364] X. Q. Wang, J. T. Wang, *Solid State Commun.* **2010**, *150*, 1715–1718.
- [365] V. N. Eremenko, V. E. Listovnichii, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR* **1965**, *1995* (9), 1176–1179.
- [366] T. Lundstroem, P. O. Snell, *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 1343–1352.
- [367] M. Gemmi, X.-D. Zou, S. Hovmoeller, A. Migliori, M. Vennstrom, Y. Andersson, *Acta Cryst.* **2003**, *A59* (2), 117–126.
- [368] a) W. Carrillo-Cabrera, T. Lundstroem, *Acta Chem. Scand. A* **1979**, *33* (5), 401–402; b) W. Carrillo-Cabrera, *Acta Chem. Scand. A* **1982**, *36* (7), 563–570.
- [369] P. O. Snell, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22* (6), 1942–1952.
- [370] a) W. Carrillo-Cabrera, T. Lundstroem, *Acta Chem. Scand. A* **1980**, *34* (6), 415–419; b) W. Carrillo-Cabrera, T. Lundstroem, *Acta Chem. Scand. A* **1979**, *33* (5), 401–402.
- [371] H. Bärnighausen, M. Knausenberger, G. Brauer, *Acta Cryst.* **1965**, *19*, 1–6.
- [372] G. Brauer, K. Gingerich, M. Knausenberger, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 187.
- [373] a) N. Schönberg, *Acta Chem. Scand.* **1954**, *8* (2), 226–239; b) K. Bachmayer, H. Nowotny, A. Kohl, *Monatsh. Chem.* **1955**, *86*, 39–43; c) H. Boller, *Monatsh. Chem.* **1973**, *104*, 166–171; d) P. O. Snell, *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 1773–1776.
- [374] F. Hulliger, *Nature* **1964**, *204*, 775.
- [375] a) A. Garbout, N. Kallel-Kchaou, M. Ferid, *J. Lumin.* **2016**, *169*, 359–366; b) A. Garbout, I. Ben Taazayet-Belgacem, M. Ferid, *J. Alloys Compd.* **2013**, *573*, 43–52; c) J. M. Farmer, L. A. Boatner, B. C. Chakoumakos, M. H. Du, M. J. Lance, C. J. Rawn, J. C. Bryan, *J. Alloys Compd.* **2014**, *605*, 63–70; d) C. L. Chien, A. W. Sleight, *Phys. Rev. B* **1978**, *18* (5), 2031–2038; e) E. Chtoun, L. Hanebali, P. Garnier, J. M. Kiat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1997**, *34*, 553–561; f) E. Chtoun, L. Hanebali, P. Garnier, *Ann. Chim. Sci. Mat.* **2001**, *26* (3), 27–32.
- [376] a) M. Allieta, M. Scavini, L. J. Spalek, V. Scagnoli, H. C. Walker, C. Panagopoulos, S. S. Saxena, T. Katsufuji, C. Mazzoli, *Phys. Rev. B* **2012**, *85* (18), 184107; b) V. Scagnoli, M. Allieta, H. C. Walker, M. Scavini, T. Katsufuji, L. Sagarna, O. Zaharko, C. Mazzoli, *Phys. Rev. B* **2012**, *86* (9), 094432.
- [377] J. Köhler, R. Dinnebier, A. Bussmann-Holder, *Phase Transition* **2012**, *85* (11), 949–955.
- [378] J. Brous, I. Fankuchen, E. Banks, *Acta Cryst.* **1953**, *6*, 67–70.
- [379] R. Mikita, T. Aharen, T. Yamamoto, F. Takeiri, T. Ya, W. Yoshimune, K. Fujita, S. Yoshida, K. Tanaka, D. Batuk, A. M. Abakumov, C. M. Brown, Y. Kobayashi, H. Kageyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (9), 3211–3217.
- [380] H. Müller Buschbaum, J. P. Werner, *J. Alloys Compd.* **1994**, *206* (2), 11–13.
- [381] S. N. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Cryst.* **1957**, *10* (8), 538–539.
- [382] K. Lukaszewicz, *Rocz. Chem.* **1959**, *33*, 239–242.
- [383] S. N. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Cryst.* **1958**, *11* (1), 54–55.
- [384] L. G. Shcherbakova, A. V. Kolesnikov, O. N. Breusov, *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)* **1979**, *15* (12), 1724–1729.
- [385] G. E. Sukhanova, K. N. Guseva, L. G. Shcherbakova, *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)* **1984**, *20* (10), 1762–1780.

- [386] a) R. Rühl, W. Jeitschko, *Mater. Res. Bull.* **1979**, *14*, 513–517; b) A. C. Payne, M. M. Olmstead, S. M. Kauzlarich, D. J. Webb, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1398–1406; c) A. C. Payne, A. E. Sprauve, M. M. Olmstead, S. M. Kauzlarich, J.-Y. Chan, B. A. Reisner, J. W. Lynn, *J. Solid State Chem.* **2002**, *163*, 498–505.
- [387] a) M. Reehuis, W. Jeitschko, *J. Phys. Chem. Solids* **1990**, *51* (8), 961–968; b) C. B. H. Evers, W. Jeitschko, L. Boonk, D. J. Braun, T. Ebel, U. D. Scholz, *J. Alloys Compd.* **1995**, *224*, 184–189; c) D. H. Ryan, J. M. Cadogan, S. G. Xu, Z. A. Xu, G. H. Cao, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 132403; d) W. Jeitschko, *ICDD Grant-in-Aid 1999*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster. (PDF-2 ^[34])
- [388] a) W. Jeitschko, D. J. Braun, R. H. Ashcraft, R. Marchand, *J. Solid State Chem.* **1978**, *25*, 309–313; b) M. Reehuis, W. Jeitschko, E. Mörsen, W. Müller-Warmuth, *J. Less-Common Met.* **1988**, *139*, 359–369; c) M. Reehuis, W. Jeitschko, *J. Phys. Chem. Solids* **1989**, *50* (6), 563–569; d) M. Reehuis, W. Jeitschko, M. H. Möller, P. J. Brown, *J. Phys. Chem. Solids* **1992**, *53* (5), 687–690; e) L. Calvert, *ICDD Grant-in-Aid 1978*, National Research Council, Ottawa. Canada. (PDF-2 ^[34])
- [389] a) W. Jeitschko, B. Jaberg, *J. Solid State Chem.* **1980**, *35*, 312–317; b) W. Jeitschko, B. Jaberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *467*, 95–104; c) J. V. Badding, A. M. Stacy, *J. Solid State Chem.* **1987**, *67*, 354–358; d) V. Keimes, A. Hellmann, A. Mewis, C. Huhnt, N. Schütte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1653–1659.
- [390] a) A. Mewis, *Z. Naturforsch.* **1980**, *35b*, 141–145; b) J. Dünner, A. Mewis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 608–612; c) D. O. Charkin, A. V. Urmanov, S. M. Kazakov, D. Batuk, A. M. Abakumov, S. Knoner, E. Gati, B. Wolf, M. Lang, A. V. Shevelkov, G. Van Tendeloo, E. V. Antipov, *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (16), 8948–8955.
- [391] a) J. Wang, S.-Q. Xia, X.-T. Tao, M. C. Schafer, S. Bobev, *J. Solid State Chem.* **2013**, *205*, 116–121; b) P. Klüfers, H. Neumann, A. Mewis, H.-U. Schuster, *Z. Naturforsch.* **1980**, *35b* (10), 1317–1318.
- [392] a) I. Kagomiya, S. Funahashi, T. Sakakura, T. Komori, K. Tanaka, *Acta Cryst.* **2010**, *E66* (2), i6; b) W. Jeitschko, *ICDD Grant-in-Aid 1993*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster. (PDF-2 ^[34])
- [393] a) A. Wurth, D. Johrendt, A. Mewis, C. Huhnt, G. Michels, M. Roepke, W. Schlabititz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1418–1424; b) A. Wurth, A. Löhken, A. Mewis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 661–666.
- [394] a) W. Jeitschko, W. K. Hofmann, *J. Less-Common Met.* **1983**, *95*, 317–322; b) E. V. Sampathkumaran, B. Perscheid, G. Kaindl, *Solid State Commun.* **1984**, *51* (9), 701–704; c) D. Johrendt, A. Mewis, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45b*, 1262–1266; d) W. Jeitschko, *ICDD Grant-in-Aid 1997*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster. (PDF-2 ^[34])
- [395] A. Artmann, A. Mewis, M. Roepke, G. Michels, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 679–682.
- [396] a) G. Wenski, A. Mewis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *543*, 49–62; b) C. Lux, A. Mewis, N. Lossau, G. Michels, W. Schlabititz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *593*, 169–180.
- [397] a) C. Lux, A. Mewis, S. Junk, A. Gruetz, G. Michels, *J. Alloys Compd.* **1993**, *200*, 135–139; b) U. Pfannenschmidt, U. C. Rodewald, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 2731–2737.
- [398] W. Jeitschko, D. J. Braun, *Acta Cryst.* **1977**, *B33*, 3401–3406.
- [399] R. Marchand, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1978**, *24*, 351–357.
- [400] C. Tomuschat, H.-U. Schuster, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36b* (9), 1193–1194.
- [401] G. Wenski, A. Mewis, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41b*, 38–43.
- [402] W. Jeitschko, R. Glaum, L. Boonk, *J. Solid State Chem.* **1987**, *69*, 93–100.
- [403] C. Huhnt, W. Schlabititz, A. Wurth, A. Mewis, M. Reehuis, *Physica B* **1998**, *252* (1-2), 44–54.
- [404] E. Mörsen, B. D. Mosel, W. Müller-Warmuth, M. Reehuis, W. Jeitschko, *J. Phys. Chem. Solids* **1988**, *49* (7), 785–795.
- [405] Y. Andersson, T. Larsson, R. Tellgren, *J. Alloys Compd.* **1997**, *253*, 279–281.
- [406] N. Schönberg, *Acta Chem. Scand.* **1954**, *8* (8), 1460–1465.
- [407] a) F. Reinauer, R. Glaum, R. Gruehn, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1994**, *31*, 779–791; b) F. Reinauer, R. Glaum, *Acta Cryst.* **1998**, *B54*, 722–731.

- [408] a) C. E. Bamberger, C. S. MacDougall, G. M. Begun, T. L. Hatmaker, Oak Ridge, Tennessee, USA, **1990**. (PDF-2 ^[34]); b) C. E. Bamberger, C. S. MacDougall, G. M. Begun, T. L. Hatmaker, *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, 74 (4), 837–841.
- [409] N. G. Chernorukov, I. A. Korshunov, M. I. Zhuk, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1982**, 27, 1728–1731.
- [410] R. Glaum, M. Reehuis, N. Stuesser, U. Kaiser, F. Reinauer, *J. Solid State Chem.* **1996**, 126, 15–21.
- [411] R. Glaum, R. Gruehn, *Z. Kristallogr.* **1992**, 198, 41–47.
- [412] A. Leclaire, A. Benmoussa, M. M. Borel, A. Grandin, B. Raveau, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, 28, 1323–1333.
- [413] C. E. Bamberger, G. M. Begun, *J. Less-Common Met.* **1987**, 134 (2), 201–206.
- [414] A. Ono, *J. Solid State Chem.* **1985**, 56 (2), 260–262.
- [415] a) P. Senguttuvan, G. Rousse, J. Oró-Solé, J. M. Tarascon, M. R. Palacín, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1 (48), 15284–15291; b) C. Vidal-Abarca, J. M. Ateba Mba, C. Masquelier, J. L. Tirado, P. Lavela, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159 (10), A1716–A1721; c) S. T. Norberg, G. Svensson, J. Albertsson, *Acta Cryst.* **2001**, C57, 225–227; d) H. F. McMurdie, M. C. Morris, E. H. Evans, B. Paretzkin, W. Wong-Ng, Y. Zhang, C. R. Hubbard, *Powder Diffr.* **1987**, 2 (1), 41–52; e) U. Constantino, A. La Ginestra, *Thermochim. Acta* **1982**, 58, 179–189.
- [416] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, *Acta Cryst.* **1994**, C50 (11), 1643–1646.
- [417] a) S. Barth, R. Olazcuaga, P. Gravereau, G. le Flem, P. Hagenmuller, *Mater. Lett.* **1993**, 16, 96–101; b) C. Vidal-Abarca, J. M. A. Mba, C. Masquelier, J. L. Tirado, P. Lavela, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159 (10), A1716–A1721; c) V. Titov, L. Kul'vitskaya, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1989**, 34, 1068; d) B. Scheetz, C.-Y. Huang, *ICDD Grant-in-Aid 1990*, Pennsylvania State University, University Park, PA, USA. (PDF-2 ^[34])
- [418] A. I. Orlova, G. Yu. Artem'eva, I. A. Korshunov, N. P. Egorov, *Zh. Neorg. Khim.* **1990**, 35 (5), 1091–1094.
- [419] M. C. Morris, H. F. McMurdie, E. H. Evans, B. Paretzkin, H. S. Parker, W. Wong-Ng, D. M. Gladhill, C. R. Hubbard, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* **1985**, 25 (21), 54.
- [420] S. Senbhagaraman, T. N. Guru Row, A. M. Umarji, *J. Mater. Chem.* **1993**, 3 (3), 309–314.
- [421] M. C. Morris, H. F. McMurdie, E. H. Evans, B. Paretzkin, H. S. Parker, N. P. Pyrras, C. R. Hubbard, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* **1984**, 25 (20), 36–37.
- [422] W. Fischer, L. Singheiser, D. Basu, A. Dasgupta, *Powder Diffr.* **2004**, 19 (2), 153–156.
- [423] C. Rashmi, O. P. Shrivastava, *Solid State Sci.* **2011**, 13 (2), 444–454.
- [424] D. Zhao, F. Li, A. Zhang, *Z. Kristallogr.* **2010**, 225 (4), 627–628.
- [425] M. C. Morris, H. F. McMurdie, E. H. Evans, B. Paretzkin, H. S. Parker, W. Wong-Ng, D. M. Gladhill, C. R. Hubbard, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* **1985**, 25 (21), 122.
- [426] M. C. Morris, H. F. McMurdie, E. H. Evans, B. Paretzkin, H. S. Parker, N. P. Pyrras, C. R. Hubbard, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* **1984**, 25 (20), 94–95.
- [427] a) M. C. Morris, H. F. McMurdie, E. H. Evans, B. Paretzkin, H. S. Parker, N. P. Pyrras, C. R. Hubbard, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* **1984**, 25 (20), 15–17.
- [428] a) E. R. Gobechiya, Y. K. Kabalov, V. I. Pet'kov, M. V. Sukhanov, *Kristallografiya* **2004**, 49, 829–834; b) S. Subramaniam, D. P. Stinton, O. B. Cavin, C. R. Hubbard, P. F. Becher, S. Y. Limaye, *Powder Diffr.* **1994**, 9 (2), 111–114.
- [429] A. El Bouari, A. El Jazouli, *Phosphorus Res. Bull.* **2004**, 15, 136–139.
- [430] K. Nomura, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Osaka, Japan, **1993**.
- [431] R. Essehli, B. El Bali, S. Benmokhtar, K. Fejfarova, M. Dusek, *Mater. Res. Bull.* **2009**, 44, 1502–1510.
- [432] a) H. Fakrane, A. Aatiq, M. Lamire, C. Delmas, *Ann. Chim. (Paris, Fr.)* **1998**, 23, 81–84; b) A. Aatiq, M. Menetrier, A. El Jazouli, C. Delmas, *Solid State Ionics* **2002**, 150, 391–405.
- [433] A. Mouline, M. Alami, R. Brochu, R. Olazcuaga, C. Parent, G. le Flem, *Mater. Res. Bull.* **2000**, 35, 899–908.

- [434] a) R. Essehli, B. El Bali, A. Faik, M. Najji, S. Benmokhtar, Y. R. Zhong, L. W. Su, Z. Zhou, J. Kim, K. Kang, M. Dusek, *J. Alloys Compd.* **2014**, 585, 434–441; b) S. Benmokhtar, A. El Jazouli, A. Aatiq, J. P. Chaminade, P. Gravereau, A. Wattiaux, L. Fournes, J. C. Grenier, *J. Solid State Chem.* **2007**, 180 (7), 2004–2012.
- [435] A. El Bouari, A. El Jazouli, J. M. Dance, G. le Flem, R. Olazcuaga, *Adv. Mater. Res.* **1994**, 1, 173–176.
- [436] R. Olazcuaga, G. le Flem, A. Boireau, J. L. Soubeyroux, *Adv. Mater. Res.* **1994**, 1, 177–188.
- [437] E. Christensen, J. H. Von Barner, J. Engell, N. J. Bjerrum, *J. Mater. Sci.* **1990**, 25 (9), 4060–4065.
- [438] M. C. Morris, H. F. McMurdie, E. H. Evans, B. Paretzkin, H. S. Parker, W. Wong-Ng, D. M. Gladhill, C. R. Hubbard, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* **1985**, 25 (21), 48–49.
- [439] R. Brochu, M. El-Yacoubi, M. Louer, A. Serghini, M. Alami, D. Louer, *Mater. Res. Bull.* **1997**, 32, 15–23.
- [440] D. E. Harrison, *J. Electrochem. Soc.* **1960**, 107 (3), 217–221.
- [441] D. M. Bykov, E. R. Gobechiya, Y. K. Kabalov, A. I. Orlova, S. V. Tomilin, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179 (10), 3101–3106.
- [442] a) M. P. Crosnier-Lopez, M. Barre, F. le Berre, J. L. Fourquet, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179 (8), 2714–2720; b) M. Barre, M. P. Crosnier-Lopez, F. le Berre, J. Emery, E. Suard, J. L. Fourquet, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6605–6610.
- [443] a) P. Lightfoot, D. A. Woodcock, J. D. Jorgensen, S. Short, *Int. J. Inorg. Mater.* **1999**, 1, 53–60; b) P. Lightfoot, D. A. Woodcock, *ICDD Grant-in-Aid 1998*, University of St. Andrews, Fife, Scotland, UK. (PDF-2 ^[34])
- [444] M. Alami Talbi, R. Brochu, C. Parent, L. Rabardel, G. Le Flem, *J. Solid State Chem.* **1994**, 110 (2), 350–355.
- [445] A. Boudjada, R. Perret, *C. R. Acad. Sci.* **1975**, C281 (1), 31–33.
- [446] R. Masse, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **1972**, 95 (3), 405–411.
- [447] R. Perret, A. Boudjada, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **1977**, 100 (1), 5–8.
- [448] A. Aatiq, C. Delmas, A. El Jazouli, P. Gravereau, *Ann. Chim. (Paris, Fr.)* **1998**, 23, 121–124.
- [449] T. Warner, Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, England, UK, **1997**.
- [450] V. I. Pet'kov, I. A. Shchelokov, E. A. Asabina, V. S. Kurazhkovskaya, D. A. Rusakov, K. V. Pokholok, B. I. Lazoryak, *Zh. Neorg. Khim.* **2006**, 51 (12), 1972–1980.
- [451] A. Aatiq, H. Dhoun, *Powder Diffr.* **2004**, 19 (2), 157–161.
- [452] A. Aatiq, H. Dhoun, *Ann. Chim. (Paris, Fr.)* **2006**, 31 (1), 31–38.
- [453] G. Buvaneswari, U. V. Varadaraju, *J. Solid State Chem.* **1999**, 145, 227–234.
- [454] A. Boudjada, R. Perret, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **1976**, 99 (4), 254–255.
- [455] K. K. Rangan, J. Gopalakrishnan, *J. Solid State Chem.* **1994**, 109 (1), 116–121.
- [456] A. Leclaire, M. M. Borel, A. Grandin, B. Raveau, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1989**, 26, 45–51.
- [457] R. Perret, A. Boudjada, *C. R. Acad. Sci.* **1976**, C282 (1), 245–247.
- [458] G. Buvaneswari, K. V. Govindan Kutty, U. V. Varadaraju, *Mater. Res. Bull.* **2004**, 39 (3), 475–488.
- [459] A. Aatiq, *Powder Diffr.* **2004**, 19 (3), 272–279.
- [460] M. Hirayama, N. Sonoyama, A. Yamada, R. Kanno, *J. Solid State Chem.* **2009**, 182 (4), 730–735.
- [461] F. J. Berry, C. Greaves, J. F. Marco, *J. Solid State Chem.* **1992**, 96 (2), 408–414.
- [462] M. Schöneborn, R. Glaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634 (11), 1843–1850.
- [463] V. Kataev, G. Khaliullin, G. Michels, C. Huhnt, E. Holland-Moritz, W. Schlabit, A. Mewis, *J. Magn. Magn. Mater.* **1994**, 137, 157–166.
- [464] R. Glaum, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 580 (1), 78–94.
- [465] F. Reinauer, *Dissertation*, Universität Gießen, **1998**.
- [466] P. Schmidt, *Habilitationsschrift*, Technische Universität Dresden, **2013**.
- [467] R. Glaum, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 322, 60–70.
- [468] a) T. Droß, R. Glaum, H. Hibst, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 4341; b) T. Droß, *Dissertation*, Universität Bonn, **2004**; T. Droß, *Diplomarbeit*, Universität Gießen, **1997**; c) E. Benser, *Dissertation*, Universität Bonn, **2008**.

- [469] M. Gerk, *Dissertation*, Universität Gießen, **1996**.
- [470] C. Gleitzer, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, 28, 77–91.
- [471] M. Blum, K. Teske, R. Glaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1709–1717.
- [472] A. Schmidt, *Dissertation*, Universität Gießen, **2002**.
- [473] R. Glaum, *Habilitationsschrift*, Universität Gießen **1999**.
- [474] D. Özalp, *Dissertation*, Universität Gießen, **1993**.
- [475] M. Lenz, *Dissertation*, Universität Gießen, **1995**.
- [476] H. Mathis, R. Glaum, R. Gruehn, *Acta Chem. Scand.* **1991**, 45, 781–784.
- [477] R. Glaum, W. Grunwald, N. Kannengießer, A. Bronova, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, 646 (3), 184–192.
- [478] L. O. Hagman, I. Jansson, C. Magneli, *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22 (6), 1419–1429.
- [479] M. Jansen, N. Kindler, *Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 141.
- [480] S. Naray-Szabo, *Z. Kristallogr.* **1930**, 75, 387–398.
- [481] P. A. Henning, A. R. Landa-Canovas, A. K. Larsson, S. Lidin, *Acta Cryst.* **1999**, B55, 170–176.
- [482] K. Boughzala, S. Nasr, E. Ben Salem, F. Kooli, K. Bouzouita, *J. Chem. Sci.* **2009**, 121 (3), 283–291.
- [483] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 6. Auflage, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [484] R. N. Patil, E. C. Subbarao, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2 (6), 281–288.
- [485] C. Hadenfeldt, H. O. Vollert, *J. Less-Common Met.* **1988**, 144, 143–181.
- [486] R. H. Cardoso Gil, J. Nuss, Y. Grin, W. Hoenle, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1998**, 213, 14.
- [487] C. Hadenfeldt, H.-U. Terschüren, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 597, 69–78.
- [488] a) Y. Wang, L. D. Calvert, E. J. Gabe, J. B. Taylor, *Acta Cryst.* **1977**, B33, 3122–3125; b) J. B. Taylor, L. D. Calvert, Y. Wang, *J. Appl. Crystallogr.* **1977**, 10, 492–494.
- [489] U. Burkhardt, M. Wied, W. Hönle, Y. Grin, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1998**, 213, 13.
- [490] B. Eisenmann, H. Limartha, H. Schäfer, H. A. Graf, *Z. Naturforsch.* **1980**, 35b, 1518–1524.
- [491] C. Röhr, R. George, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 478–478.
- [492] H. Schaal, J. Nuss, W. Hoenle, Y. Grin, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1998**, 213, 15.
- [493] S. Xia, S. Bobev, *J. Alloys Compd.* **2007**, 427, 67–72.
- [494] M. Wied, J. Nuss, W. Hönle, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **2011**, 226 (4), 437–438.
- [495] W. Hönle, H. Schaal, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1998**, 213, 16.
- [496] J. Nuss, U. Wedig, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637 (13), 1975–1981.
- [497] M. Boss, F. Pickhard, M. Zumdick, C. Röhr, *Acta Cryst.* **2001**, C57, 503–504.
- [498] J. Bennazha, A. Boukhari, E. M. Holt, *Acta Cryst.* **2001**, E57 (2), i12–i14.
- [499] D. Hamric, *Rare Earth Metal Long Term Air Exposure Test*, Metallium, Inc. **2007**. URL: https://elementsales.com/re_exp/ (11.05.2020, 13 Uhr)
- [500] a) A. Jain, G. Hautier, S. P. Ong, C. Moore, C. Fischer, K. Persson, G. Ceder, *Phys. Rev. B* **2011**, 84 (4), 045115; b) S. P. Ong, L. Wang, B. Kang, G. Ceder, *Chem. Mater.* **2008**, 20 (5), 1798–1807; c) A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K. A. Persson, *APL Mater.* **2013**, 1 (1), 011002. d) „The Materials Project“ Internetpräsenz, **2018**. URL: <https://materialsproject.org> (14.05.2020, 13 Uhr)
- [501] G. M. Sheldrick, „*SHELXL-97: A Program Package for Crystal Structure Solution and Refinement*“, Institut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen, **1997**.
- [502] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1990**, 32, 837.
- [503] Bruker AXS Inc., *TWINABS*, version 2012/1, Madison, Wisconsin, USA, **2012**.
- [504] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, 40 (4), 786–790.
- [505] a) H. M. Rietveld, *Acta Cryst.* **1967**, 22 (1), 151–152; b) H. M. Rietveld, *Phys. Scr.* **2014**, 89 (9), 098002; c) A. Albinati, B. T. M. Willis, *J. Appl. Crystallogr.* **1982**, 15 (4), 361–374; d) L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, P. Scardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32 (1), 36–50; e) R. A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford University Press, **1995**; f) R. Allmann, *Röntgenpulverdiffraktometrie*, 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2003**; g) H. M. Rietveld, *Z. Kristallogr.* **2010**, 225 (12), 545–547.

- [506] J. Rodríguez-Carvajal, "FULLPROF: A Program for the Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis.", Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the International Union of Crystallography, Toulouse, **1990**, 127.
- [507] N. W. Alcock, *Cryst. Computing* **1970**, 271–278.
- [508] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **1990**, A46 (6), 467–473.
- [509] a) M. Binnenwies, R. Glaum, M. Schmidt, P. Schmidt, *Chemische Transportreaktionen*, 1. Auflage, W. de Gruyter Verlag, Berlin, **2011**; b) M. Binnenwies, R. Glaum, M. Schmidt, P. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639 (2), 219–229.
- [510] S. Ivantchev, E. Kroumova, G. Madariaga, J. M. Perez-Mato, M. I. Aroyo, *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, 33 (4), 1190–1191.
- [511] M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, C. Capillas, E. Kroumova, S. Ivantchev, G. Madariaga, A. Kirov, H. Wondratschek, *Z. Kristallogr.* **2006**, 221 (1), 15–27.
- [512] E. Kroumova, J. M. Perez-Mato, M. I. Aroyo, *J. Appl. Crystallogr.* **1998**, 31 (4), 646–646.
- [513] a) M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, D. Orobengoa, E. Tasci, G. de la Flor, A. Kirov, *Bulg. Chem. Commun.* **2011**, 43 (2), 183–197; b) M. I. Aroyo, A. Kirov, C. Capillas, J. M. Perez-Mato, H. Wondratschek, *Acta Cryst.* **2006**, A62 (2), 115–128.
- [514] H. Wondratschek, U. Müller, *International Tables for Crystallography*, **2004**, A1, 1st ed., 400.
- [515] O. C. Gagne, F. C. Hawthorne, *Acta Cryst.* **2015**, B71 (5), 562–578.
- [516] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, 276, 307–326.
- [517] H. Putz, *MATCH! – Phase Identification from Powder Diffraction*, Version 3.3.0, Crystal Impact, Bonn, Germany, **2003–2016**.
- [518] I. Mayer, E. Fischbein, S. Cohen, *J. Solid State Chem.* **1975**, 14 (3), 307–312.
- [519] H. Ben Yahia, U. C. Rodewald, R. Pöttgen, *Z. Naturforsch.* **2009**, 64b (5), 577–580.
- [520] a) A. S. Posner, A. Perloff, A. F. Diorio, *Acta Cryst.* **1958**, 11, 308–309; b) M. I. Kay, R. A. Young, A. S. Posner, *Nature* **1964**, 204, 1050–1052; c) K. Sudarsanan, R. A. Young, *Acta Cryst.* **1969**, B25, 1534–1543; d) W. Pritzkow, H. Rentsch, *Cryst. Res. Technol.* **1985**, 20, 957–960; e) A. T. Sängler, W. F. Kuhs, *Z. Kristallogr.* **1992**, 199, 123–148; f) K. Tomita, M. Kawano, K. Shiraki, H. Otsuka, *J. Min. Petr. Econ. Geol.* **1996**, 91, 11–20; g) L. M. Rodriguez-Lorenzo, J. N. Hart, K. A. Gross, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 8316–8320; h) A. V. C. de Andrade, J. C. Z. da Silva, C. O. Paiva-Santos, C. Weber, V. H. dos Santos Utuni, S. M. Tebcherani, C. P. Ferreira Borges, E. da Costa, S. Martinez Manent, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **2004**, 25, 639–645; i) L. Stork, P. Müller, R. Dronskowski, J. R. Ortlepp, *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 201–205; j) N. Y. Mostafa, P. W. Brown, *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, 68, 431–437; k) G. Renaudin, P. Laquerriere, Y. Filinchuk, E. Jallot, J. M. Nedelec, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18 (30), 3593–3600; l) Y. Tanaka, T. Iwasaki, K. Katayama, J. Hojo, K. Yamashita, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.* **2010**, 57 (7), 520–528; m) E. I. Get'man, S. N. Loboda, T. V. Tkachenko, N. V. Yablochkova, K. A. Chebyshev, *Zh. Neorg. Khim.* **2010**, 55 (3), 344–350; n) L. I. Ardanova, E. I. Get'man, S. N. Loboda, V. V. Prisedsky, T. V. Tkachenko, V. I. Marchenko, V. P. Antonovich, N. A. Chivireva, A. Chebishev, A. Lyashchenko, *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (22), 10687–10693; o) S. Gomes, J. M. Nedelec, E. Jallot, D. Sheptyakov, G. Renaudin, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 3072–3085; p) K. Elayaraja, P. Rajesh, M. I. Ahymah Joshy, V. Sarath Chandra, R. V. Suganthi, J. Kennedy, P. K. Kulriya, I. Sulania, K. Asokan, D. Kanjilal, D. K. Avasthi, H. K. Varma, S. Narayana Kalkura, *Mater. Chem. Phys.* **2012**, 134 (1), 464–477; q) M. A. Pogosova, P. E. Kasin, Y. D. Tretyakov, M. Jansen, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2013**, 58 (4), 381–386.
- [521] P. E. Kazin, M. A. Pogosova, L. A. Trusov, I. V. Kolesnik, O. V. Magdysyuk, R. E. Dinnebier, *J. Solid State Chem.* **2016**, 237, 349–357.
- [522] A. V. Knyazev, N. G. Chernorukov, E. N. Bulanov, *Mater. Chem. Phys.* **2012**, 132 (2-3), 773–781.
- [523] S. B. Hendricks, M. E. Jefferson, V. M. Mosley, *Z. Kristallogr.* **1932**, 81, 352–369.
- [524] J. M. Hughes, M. Cameron, K. D. Crowley, *Am. Mineral.* **1989**, 74, 870–876.
- [525] a) K. Sudarsanan, R. A. Young, *Acta Cryst.* **1972**, B28, 3668–3670; b) P. E. Kazin, M. A. Zysin, R. E. Dinnebier, O. V. Magdysyuk, Y. D. Tretyakov, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638 (6), 909–919.

- [526] a) S. Brückner, G. Lusvardi, L. Menabue, M. Saladini, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 236, 209–212; b) J. Y. Kim, B. A. Hunter, R. R. Fenton, B. J. Kennedy, *Aust. J. Chem.* **1997**, 50, 1061–1065; c) A. V. Barinova, M. Bonin, D. Y. Pushcharovskii, R. K. Rastsvetaeva, K. Schenk, O. V. Dimitrova, *Kristallografiya* **1998**, 43 (2), 224–227.
- [527] a) E. Getman, S. Loboda, A. Ignatov, P. Demchenko, *Pol. J. Chem.* **2004**, 78, 35–43; b) C. J. Duan, X. Y. Wu, W. Liu, H. H. Chen, X. X. Yang, J. T. Zhao, *J. Alloys Compd.* **2005**, 396 (1-2), 86–91.
- [528] a) P. H. J. Mercier, Z. Dong, T. Baikie, Y. le Page, T. J. White, P. S. Whitfield, L. D. Mitchel, *Acta Cryst.* **2007**, B63 (1), 37–48; b) H. Njema, K. Boughzala, H. Boughzala, K. Bouzouita, *J. Rare Earths* **2013**, 31 (9), 897–904; c) E. Balan, S. Delattre, D. Roche, L. Segalen, G. Morin, M. Guillaumet, M. Blanchard, M. Lazzeri, C. Brouder, E. K. H. Salje, *Phys. Chem. Minerals* **2011**, 38, 111–122; d) C. A. Majid, M. A. Hussain, *Proc. Pakistan Acad. Sci.* **1996**, 33 (1), 11–17; e) H. Njema, M. Debbichi, K. Boughzala, M. Said, K. Bouzouita, *Mater. Res. Bull.* **2014**, 51, 210–216; f) M. J. Stock, M. C. S. Humphreys, V. C. Smith, R. D. Johnson, D. M. Pyle, *Am. Mineral.* **2015**, 100 (1), 281–293; g) K. Sudarsanan, P. E. Mackie, R. A. Young, *Mater. Res. Bull.* **1972**, 7, 1331–1338; h) Y. Luo, J. Rakovan, Y. Tang, M. Lupulescu, J. M. Hughes, Y. Pan, *Am. Mineral.* **2011**, 96 (1), 23–33; i) P. E. Mackie, R. A. Young, *J. Appl. Crystallogr.* **1973**, 6 (1), 26–31; j) W. F. Bale, *Am. J. Roentgenol.* **1940**, 43, 735–747; k) I. Nikcevic, V. Jokanovic, M. Mitric, Z. Nedic, D. Makovec, D. Uskokovic, *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 2565–2574; l) L. M. Rodriguez-Lorenzo, J. N. Hart, K. A. Gross, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107 (33), 8316–8320; m) M. Mehmel, *Z. Phys. Chem. B* **1931**, 15, 223–241; n) A. T. Sängler, W. F. Kuhs, *Z. Kristallogr.* **1992**, 199 (1-4), 123–148; o) P. Comodi, Y. Liu, P. F. Zanazzi, M. Montagnoli, *Phys. Chem. Minerals* **2001**, 28 (4), 219–224; p) D. McConnell, *Am. Mineral.* **1937**, 22 (9), 977–986; q) H. E. Swanson, M. C. Morris, E. H. Evans, L. Ulmer, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* **1964**, 25 (3), 22; r) H. J. M. Heijligers, Department of Physical Chemistry, Technische Universiteit Eindhoven, Netherlands, **1980**. (PDF-2^[34]) s) M. E. Fleet, Y. Pan, *Am. Mineral.* **1997**, 82, 870–877.
- [529] G. Carobbi, F. Mazzi, *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti* **1959**, 5, 159.
- [530] a) B. Sghir, E. K. Hlil, A. Laghzizil, F. Z. Boujrhil, R. Cherkaoui El Moursli, D. Fruchart, *Mater. Res. Bull.* **2009**, 44 (7), 1592–1595; b) S. C. Lim, T. Baikie, S. S. Pramana, R. Smith, T. J. White, *J. Solid State Chem.* **2011**, 184 (11), 2978–2986.
- [531] C.-X. Li, Y.-H. Duan, W.-C. Hu, *J. Alloys Compd.* **2015**, 619, 66–77.
- [532] a) X. Yuan, D. Shen, X. Wang, X. Wang, R. Wang, G. Shen, *J. Wuhan Univ. Technol.* **2007**, 22 (2), 205–208; b) S. H. Swafford, E. M. Holt, *Solid State Sci.* **2002**, 4, 807–812; c) D. L. Corker, B. H. T. Chai, J. Nicholls, G. B. Loutts, *Acta Cryst.* **1995**, C51 (4), 549–551; d) H. Kabbour, L. Cario, F. Boucher, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15 (34), 3525–3531.
- [533] a) D. Nötzold, H. Wulff, G. Herzog, *J. Alloys Compd.* **1994**, 215, 281–288; b) K. Sudarsanan, R. A. Young, *Acta Cryst.* **1974**, B30, 1381–1386.
- [534] B. E. Hunt, A. H. McKeag, *J. Electrochem. Soc.* **1959**, 106 (12), 1032–1036.
- [535] D. Nötzold, H. Wulff, *Powder Diffr.* **1998**, 13 (2), 70–73.
- [536] P. A. Henning, C. Mattson, S. Lidin, *Z. Kristallogr.* **2000**, 215, 345–346.
- [537] a) Y. N. Fang, C. Ritter, T. J. White, *Dalton Trans.* **2014**, 43 (42), 16031–16043; b) V. M. Bhatnagar, *Rev. Roum. Chim.* **1970**, 15, 1735; c) I. Mayer, *ICDD Grant-in-Aid* **1981**, Hebrew University Jerusalem. (PDF-2^[34]); d) E. García-Tuñón, B. Dacuña, G. Zaragoza, J. Franco, F. Guitián, *Acta Cryst.* **2012**, B68 (5), 467–479.
- [538] a) M. E. Fleet, X. Liu, S. R. Shieh, *Phys. Chem. Minerals* **2010**, 37 (1), 1–9; b) E. L. Belokoneva, E. A. Troneva, L. N. Dem'yanets, N. G. Duderov, N. V. Belov, *Kristallografiya* **1982**, 27 (4), 793–794; c) E. R. Kreidler, General Electric Company, Lighting Research Laboratory, Nela Park, Cleveland, OH, USA, **1970**.
- [539] Shell Petroleum Company Ttd., Thornton Research Centre, *X-Ray Diffraction Patterns of Lead Compounds*, England, **1954**, 58.

- [540] a) M. Akao, H. Aoki, Y. Innami, S. Minamikata, T. Yamada, *Tokyo Ika Shika Daigaku Iyo Kizai Kenkyusho Hokoku* **1989**, 23, 25–29; b) S. J. Mills, G. Ferraris, A. R. Kampf, G. Favreau, *Am. Mineral.* **2012**, 97 (2-3), 415–418; c) H. Okudera, *Am. Mineral.* **2013**, 98 (8-9), 1573–1579; d) H. Hashimoto, T. Matsumoto, *Z. Kristallogr.* **1998**, 213, 585–590; e) Y. Dai, J. M. Hughes. *Can. Mineral.* **1989**, 27, 189–192; f) J. Flis, O. Borkiewicz, T. Bajda, M. Manecki, J. Klasa, *J. Synchrotron Rad.* **2010**, 17, 207–214; g) T. Kato, *Mineral. J.* **1960**, 3 (1), 42–44; h) W. E. Baker, *Am. Mineral.* **1966**, 51 (11-12), 1712–1721.
- [541] a) X. Liu, M. E. Fleet, S. R. Shieh, Q. He, *Phys. Chem. Minerals* **2011**, 38 (5), 397–406; b) J. O. Nriagu, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1973**, 37 (7), 1735–1743.
- [542] M. Mathew, I. Mayer, B. Dickens, L. W. Schroeder, *J. Solid State Chem.* **1979**, 28, 79–95.
- [543] a) N. G. Newberry, E. J. Essene, D. R. Peacor, *Am. Mineral.* **1981**, 66, 1050–1053; b) M. Hata, F. Marumo, S. Iwai, H. Aoki, *Acta Cryst.* **1979**, B35 (10), 2382–2384.
- [544] a) P. A. Henning, A. R. Landa-Canovas, A. K. Larsson, S. Lidin, *Acta Cryst.* **1999**, B55, 170–176; b) G. Li, Y. Zhao, Y. Wei, Y. Tian, Z. Quan, J. Lin, *Chem. Commun.* **2016**, 52 (16), 3376–3379.
- [545] a) K. Boughzala, S. Nasr, E. Ben Salem, F. Kooli, K. Bouzouita, *J. Chem. Sci.* **2009**, 121 (3), 283–291; b) H. Ullrich, W. Eysel, *ICDD Grant-in-Aid 1993*, Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Heidelberg. (PDF-2 ^[34])
- [546] S. V. Krivovichev, P. C. Burns, *Z. Kristallogr.* **2003**, 218, 357–365.
- [547] M. Kinoshita, M. Inoue, *Nippon Kagaku Kaishi* **1980**, 11, 1697–1702.
- [548] W. L. Wanmaker, J. W. ter Vrugt, J. G. Verlijsdonk, *Philips Res. Repts.* **1971**, 26, 373–381.
- [549] C. Roob, G. J. McCarthy, *ICDD Grant-in-Aid 1981*, North Dakota State University, Fargo, ND, USA. (PDF-2 ^[34])
- [550] C. Roob, G. J. McCarthy, *ICDD Grant-in-Aid 1980*, North Dakota State University, Fargo, ND, USA. (PDF-2 ^[34])
- [551] J. Lacout, Laboratoire de Physico-Chimie des Solides, Toulouse, France, **1986**.
- [552] A. Taitai, J. L. Lacout, *J. Phys. Chem. Solids* **1989**, 50 (8), 851–855.
- [553] P. R. Sutich, A. Taitai, J. L. Lacout, R. A. Young, *J. Solid State Chem.* **1986**, 63 (2), 267–277.
- [554] Q. Guo, L. Liao, L. Mei, H. Liu, *J. Solid State Chem.* **2015**, 226, 107–113.
- [555] D. Nötzold, H. Wulff, G. Herzog, *Phys. Stat. Sol. B* **1995**, 191, 21–30.
- [556] D. Nötzold, H. Wulff, *Phys. Stat. Sol. A* **1996**, 158, 303–311.
- [557] D. Nötzold, H. Wulff, *Phys. Stat. Sol. A* **2000**, 177, 281–291.
- [558] D. Nötzold, H. Wulff, *Phys. Stat. Sol. A* **1997**, 160, 227–236.
- [559] D. Nötzold, H. Wulff, *Phys. Stat. Sol. B* **1998**, 207, 271–281.
- [560] a) M. Hata, F. Marumo, S. I. Iwai, *Acta Cryst.* **1980**, B36, 2128–2130; b) V. M. Bhatnagar, *Rev. Roum. Chim.* **1971**, 16, 1513–1528.
- [561] G. H. Dieke, *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*, Interscience Publishers, New York, **1968**.
- [562] a) A. Uehara, O. Shirai, T. Nagai, T. Fujii, H. Yamana, *Z. Naturforsch.* **2007**, 62a (3-4), 191–196; b) D. S. McClure, Z. Kiss, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39 (12), 3251–3257.
- [563] W. O. Milligan, L. W. Vernon, *J. Phys. Chem.* **1952**, 56, 145–148.
- [564] S. Golbs, R. Cardoso-Gil, M. Schmidt, *Z. Kristallogr.* **2009**, 224 (2), 169–170.
- [565] C. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, 318, 89–106.
- [566] a) S. Gerlach, R. Cardoso-Gil, E. Milke and M. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633 (1), 83–92; b) K. P. F. Siqueira, P. P. Lima, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, E. M. Bittar, E. Granado, J. C. Gonzalez, A. Abelenda, R. L. Moreira, A. Dias, *Chem. Mater.* **2014**, 26 (22), 6351–6360.
- [567] T. Aitasalo, J. Hölsä, M. Lastusaari, J. Legendziewicz, L. Lehto, J. Lindén, M. Marysko, *J. Alloys Compd.* **2004**, 380 (1-2), 296–302.
- [568] H. Lueken, *Magnetochemie – Eine Einführung in Theorie und Praxis*, B. G. Teubner, Stuttgart, Leipzig, **1999**.

- [569] a) D. O. Smith, *Rev. Sci. Instrum.* **1956**, 27 (5), 261–268; b) S. Foner, *Rev. Sci. Instrum.* **1956**, 27 (7), 548; c) S. Foner, *Rev. Sci. Instrum.* **1959**, 30 (7), 548–557.
- [570] H. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Anorganische Chemie*, 2. Auflage, Pearson, **2006**.
- [571] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, **1993**.
- [572] W. Grunwald, K. Wittich, R. Glaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, 644 (22), 1403–1414.
- [573] a) P. Vanýsek, *Handbook of Chemistry and Physics (Electrochemical Series)*, 92th ed., CRC Press, Boca Raton, FL, USA, **2011**; b) S. G. Bratsch, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, 18 (1), 1–21; c) G. Milazzo, S. Caroli, V. K. Sharma, *Tables of Standard Electrode Potentials*, John Wiley and Sons, New York, **1978**; d) C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, **2005**.
- [574] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th ed., CRC Press, Boca Raton, FL, USA, **2006**.
- [575] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, **2001**.
- [576] P. Enghag, *Encyclopedia of the Elements*, 4. Auflage, Wiley-VCH, **2004**.
- [577] G. H. Aylward, T. J. V. Findlay, *SI Chemical Data*, 6th ed., John Wiley and Sons, Australia, **2008**.
- [578] A. J. Bard, R. Parson, J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Dekker, New York, **1985**.
- [579] Y. Huang, J. Zhang, *Materials Corrosion and Protection*, De Gruyter, **2018**, 31.
- [580] J. Tan, K. S. Chan, *Understanding Advanced Physical Inorganic Chemistry*, World Scientific, Singapore, **2017**.
- [581] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., Wiley-Interscience, New York, **1999**.
- [582] A. A. Belik, F. Izumi, M. Azuma, T. Kamiyama, K. Oikawa, K. V. Pokholok, B. I. Lazoryak, M. Takano, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5455–5464.
- [583] A. A. Belik, B. I. Lazoryak, K. V. Pokholok, T. P. Terekhina, I. A. Leonidov, E. Mitberg, V. V. Karelina, D. G. Kellerman, *J. Solid State Chem.* **2001**, 162, 113–121.
- [584] A. A. Belik, A. P. Malakho, B. I. Lazoryak, S. S. Khasanov, *J. Solid State Chem.* **2002**, 163, 121–131.
- [585] A. A. Belik, A. P. Malakho, P. S. Salamakha, B. I. Lazoryak, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179 (1), 161–168.
- [586] A. A. Belik, F. Izumi, T. Ikeda, V. A. Morozov, R. A. Dilanian, S. Torii, E. M. Kopnin, O. I. Lebedev, G. van Tendeloo, B. I. Lazoryak, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4464–4472.
- [587] S. Rundqvist, *Nature* **1966**, 211 (5051), 847–848.
- [588] H. P. Beck, H. Seup-Ra, R. Haberkorn, H. Kohlmann, M. Eul, T. Harmening, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636 (6), 1069–1073.
- [589] E. Lee, C.-H. Park, D. P. Shoemaker, M. Avdeev, Y.-I. Kim, *J. Solid State Chem.* **2012**, 191 (7), 232–238.
- [590] H. Jacobsen, F. Lissner, E. Manek, G. Meyer, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 547–548.
- [591] H. Sawada, *Mater. Res. Bull.* **1994**, 29 (3), 239–245.
- [592] L. Palatinus, M. Dusek, R. Glaum, B. El Bali, *Acta Cryst.* **2006**, B62 (4), 556–566.
- [593] a) A. W. Hull, W. P. Davey, *Phys. Rev.* **1921**, 17, 571–587; b) E. R. Jette, F. Foote, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 605–616.
- [594] a) S. Rundqvist, T. Lundstroem, *Acta Chem. Scand.* **1963**, 17, 37–46; b) H. Boller, H. N. Nowotny, *Monatsh. Chem.* **1965**, 96, 852–862.
- [595] R. Rühl, W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 466 (1), 171–178.
- [596] a) A. W. Hull, *Phys. Rev.* **1917**, 10, 661–696; b) S.-S. Lu, Y. L. Chang, *Proc. Phys. Soc.* **1941**, 53 (5), 517–528.
- [597] S. Müller, P. Scholten, *Z. Angew. Phys.* **1966**, 20 (6), 498–502.
- [598] H. E. Swanson, E. Tatge, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Circ.* **1953**, 539 (1), 1–95.
- [599] K.-H. Lii, Y. B. Chen, C.-C. Su, S.-L. Wang, *J. Solid State Chem.* **1989**, 82 (1), 156–160.
- [600] M. Yashima, A. Sakai, T. Kamiyama, A. Hoshikawa, *J. Solid State Chem.* **2003**, 175, 272–277.
- [601] R. Gopal, C. Calvo, *Nature Phys. Sci.* **1972**, 237 (71), 30–32.
- [602] G. Andersson, *Acta Chem. Scand.* **1954**, 8, 1599–1606.
- [603] B. Wellmann, F. Liebau, *J. Less-Common Met.* **1981**, 77 (2), 31–39.

- [604] a) K. Panagiotidis, R. Glaum, J. Schmedt auf der Günne, W. Hoffbauer, *Phosphorous Res. Bull.* **2005**, *19*, 77–82; b) K. Panagiotidis, *Dissertation*, Universität Bonn, **2009**.
- [605] a) R. W. G. Wyckoff, *Z. Kristallogr.* **1925**, *62* (1), 529–539; b) H. N. Ng, C. Calvo, R. Faggiani, *Acta Cryst.* **1978**, *B34* (3), 898–899.
- [606] K. Aurivillius, B. A. Nilsson, *Z. Kristallogr.* **1975**, *141*, 1–10.
- [607] M. Weil, R. Glaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1752–1761.
- [608] W. Jander, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1927**, *163* (1), 1–30.
- [609] a) W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proc. Roy. Soc. A (London)* **1913**, *88* (605), 428–438; b) W. L. Bragg, *Proc. Roy. Soc. A (London)* **1913**, *89* (610), 248–477.
- [610] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 6. Auflage, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2009**.
- [611] W. Borchardt-Ott, *Kristallographie*, 7. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2009**.
- [612] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*, 2. Auflage, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2009**.
- [613] K. Brandenburg, *Diamond*, Version 3.1b, Crystal Impact, Bonn, **1997–2006**.
- [614] *Origin 6.1G*, Version 6.1057, OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA, **2000**.
- [615] *CorelDRAW X4*, Version 14.0.0.567, Corel Corporation, **2008**.
- [616] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **1977**, *10* (1), 73–74.
- [617] R. Rübenthal, *GINA* (Programm), Universität Gießen, **1991**.
- [618] R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Hemley, H. K. Mao, *Solid State Commun.* **1989**, *72* (5), 507–511.
- [619] G. Meyer, J. Soose, *Staatsexamensarbeit*, Universität Gießen, **1980**.
- [620] Homepage der Firma Huber Diffraktionstechnik GmbH & Co. KG, D-Rimsting, **2020**. URL: <https://www.xhuber.com/de/produkte/2-systeme/23-x-ray-kameras/g670/> (14.05.2020, 13 Uhr)
- [621] Homepage der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Beck (LabTour), Institut für Anorganische Chemie, Universität Bonn, **2020**. URL: <https://www.chemie.uni-bonn.de/ac/beck/tour/ccd.jpg/view> (14.05.2020, 12 Uhr)
- [622] Homepage der Abteilung Einkristallstrukturanalyse, Universität Bonn, **2020**. URL: <https://www.xray.uni-bonn.de/equipment/x8-kappaapexii-1> (14.05.2020, 12 Uhr)
- [623] R. Clarke, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **1994**, *A347* (1-3), 529–533.
- [624] a) B. Raguž, K. Wittich, R. Glaum, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 11–12, 1688–1696; b) B. Raguž, *Dissertation*, Universität Bonn, **2020**.
- [625] W. I. F. David, *J. Appl. Crystallogr.* **1986**, *19* (1), 63–64.
- [626] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85* (4), 532.
- [627] a) L. H. Gade, *Koordinationschemie*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; b) *Vibrating Sample Magnetometry (M106)*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Technische Fakultät, **2016**. URL: <https://www.tf.uni-kiel.de/servicezentrum/neutral/praktika/anleitungen/m106.pdf> (12.05.2020, 13 Uhr); c) Homepage der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Beck (LabTour), Institut für Anorganische Chemie, Universität Bonn, **2020**. URL: <https://www.chemie.uni-bonn.de/ac/beck/tour/vibrationsmagnetometer/view> (14.05.2020, 12 Uhr).
- [628] R. Glaum, *Persönliche Mitteilung*, Universität Bonn, **2013**.
- [629] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, 4. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1996**.
- [630] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Techn. Phys.* **1931**, *12*, 593–601.
- [631] Homepage der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Beck (LabTour), Institut für Anorganische Chemie, Universität Bonn, **2020**. URL: <https://www.chemie.uni-bonn.de/ac/beck/tour/rasterelektronenmikroskop-energie-dispersive-roentgenanalyse/view> (14.05.2020, 12 Uhr)
- [632] M. C. Morris, H. F. McMurdie, E. H. Evans, B. Paretzkin, J. H. de Groot, C. R. Hubbard, S. J. Carmel, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* **1979**, *25* (16), 26–27.
- [633] a) R. Glaum, R. Gruehn, M. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *543*, 111–116; b) J. P. Attfield, P. D. Battle, A. K. Cheetham, *J. Solid State Chem.* **1985**, *57* (3), 357–361; c) N. Kinomura, F. Muto, M. Koizumi, *J. Solid State Chem.* **1982**, *45* (2), 252–258.

- [634] R. Glaum, M. Walter-Peter, D. Özalp, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 601 (1), 145–162.
- [635] a) A. G. Nord, *Acta Chem. Scand. A* **1974**, 28, 150–152; b) A. G. Nord, T. Stefanidis, *Acta Chem. Scand. A* **1983**, 37, 715–721; c) G. Berthet, J. C. Joubert, E. F. Bertaut, *Z. Kristallogr.* **1972**, 136, 98–105; d) J. B. Anderson, E. Kostiner, M. C. Miller, J. R. Rea, *J. Solid State Chem.* **1975**, 14, 372–377.
- [636] H. N. Ng, C. Calvo, *Can. J. Chem.* **1975**, 53, 2064–2067.
- [637] G. L. Shoemaker, J. B. Anderson, E. Kostiner, *Acta Cryst.* **1977**, B33, 2969–2972.
- [638] C. Calvo, R. Faggiani, *Can. J. Chem.* **1975**, 53, 1516–1520.
- [639] a) C. Calvo, *J. Phys. Chem. Solids* **1963**, 24, 141–149; b) C. Calvo, *Can. J. Chem.* **1965**, 43, 436–445; c) J. S. Stephens, C. Calvo, *Can. J. Chem.* **1967**, 45, 2303–2312.
- [640] I. S. Shaplygin, V. B. Lazarev, *Zh. Neorg. Khim.* **1985**, 30 (6), 1595–1597.
- [641] W. Komatsu, G. M. Schwab (Ed.), *Reactivity of Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1965**.
- [642] G. Tammann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, 157 (1), 321–325.
- [643] Homepage der Firma Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG, D-Hanau, **2020**. URL: https://heraeus.com/de/hca/fused_silica_quartz_knowledge_base_1/properties_1/properties_hca.html (14.05.2020, 13 Uhr)
- [644] G. Schmidt, R. Gruehn, *J. Cryst. Growth* **1982**, 57 (3), 585–592.
- [645] A. Guinier, *Ann. Phys.* **1939**, 11 (12), 161–237; b) M. Lambert, *Acta Cryst.* **2001**, A57, 1–3.
- [646] a) D. Louër, A. Boultif, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2006**, 23, 225–230; b) D. Louër, A. Boultif, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2007**, 26, 191–196.
- [647] R. Pöttgen, T. Jüstel, C. A. Strassert, *Rare Earth Chemistry*, 1st ed., Walter de Gruyter, Berlin/Boston, **2020**.

Publikationen:

Waldemar Grunwald, Knut Wittich, Robert Glaum

„Anhydrous Europium Phosphates: A Comprehensive Report on Syntheses, Crystal Structures, and Phase Relations“

Z. Anorg. Allg. Chem. **2018**, 644 (22), 1403–1414.

(URL: <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201800193>)

Robert Glaum, Waldemar Grunwald, Nils Kannengießer, Anna Bronova

„Analysis of Ligand Field Effects in Europium(III) Phosphates“

Z. Anorg. Allg. Chem. **2020**, 646 (3), 184–192.

(URL: <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.202000019>)

Posterbeiträge:

Waldemar Grunwald, Robert Glaum

„New europium phosphates and equilibrium relations in the ternary system $Eu / P / O$ “

16th European Conference on Solid State Chemistry, University of Strathclyde, Glasgow, Scotland,

2017.

(URL: <https://ecssc16.wordpress.com/>) [11.05.2020, 13 Uhr]

Vorträge:

Waldemar Grunwald

„Phasenbestand und Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem $Eu / P / O$: Komplexes Redoxverhalten zwischen Festkörper und Gasphase“

AC-Kolloquium WS 2016/2017, Institut für Anorganische Chemie, Universität Bonn, **2017**.