

**Zur Kristallstruktur und elektronischen Struktur neuer
Verbindungen im System Lanthanid / Titan / Chalkogen / Iod
mit einem Beitrag über $\text{Pr}_2\text{Se}[\text{SiO}_4]$ und $\text{Sm}_2\text{Te}[\text{SiO}_4]$**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl. Chem. Helmut Person

geboren am 13.11.1966 in Hannover

Juni 2002

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Präparative Methoden	3
1.1 Verwendete Apparaturen	3
1.2 Verwendete Chemikalien	4
1.3 Darstellung der Ausgangsverbindungen	4
2 Mikrosondenanalysen	7
3 Röntgenographische Untersuchungen	9
3.1 Grundlagen der Röntgenbeugung	9
3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie und Rietveldmethode	9
3.3 Einkristallverfahren	10
3.3.1 Einkristalldiffraktometrie	10
3.4 Rechenverfahren zur Kristallstrukturanalyse	11
3.4.1 Pattersonsynthese	12
3.4.2 Direkte Methoden	12
3.4.3 Korrekturen	13
3.4.4 Gütefaktoren der Strukturbestimmung	15
3.5 Rechenprogramme	17
4 Magnetische Eigenschaften	19
4.1 Grundbegriffe	19
4.2 Magnetische Eigenschaften der Materie	20
4.3 Interpretation der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen mit Hilfe des Angular-Overlap-Modells (AOM)	22
4.3.1 Einleitung	22
4.3.2 Das Angular-Overlap-Modell (AOM)	24
4.3.3 Das Rechenprogramm SURGEV	25
4.4 Meßprinzip und Datenausgabe	25
5 Elektronische Strukturen von Festkörpern	27
5.1 Die LCAO-tight-binding-Methode	28
5.1.1 Zustandsdichte und Überlappungspopulation	30
5.2 Dichtefunktionaltheorie	32

5.3	Rechenprogramme	34
6	Nd₃Ti₃O₈Se₂	37
6.1	Darstellung	37
6.2	Röntgenographische Untersuchungen	37
6.2.1	Strukturlösung und Verfeinerung	37
6.2.2	Strukturbeschreibung	41
6.3	Magnetische Untersuchungen	44
6.4	Bandstrukturechnungen	47
7	Pr_{3,81}Ti₂O₃Se₆	55
7.1	Darstellung	55
7.2	Röntgenographische Untersuchungen	55
7.2.1	Strukturlösung und Verfeinerung	55
7.2.2	Strukturbeschreibung	56
7.3	Bandstrukturechnungen	61
8	Ln₃₀Ti_{24-x}I₈O₂₅Se₅₈ (Ln = La, Ce, Pr)	67
8.1	Darstellung	67
8.2	Röntgenographische Untersuchungen an Pr ₃₀ Ti _{22,7} I ₈ O ₂₅ Se ₅₈	69
8.2.1	Strukturlösung und Verfeinerung	69
8.2.2	Strukturbeschreibung	72
8.2.3	Das „Ti(3)-Problem“	76
8.3	Röntgenographische Untersuchungen an La ₃₀ Ti _{22,6} I ₈ O ₂₅ Se ₅₈ und Ce ₃₀ Ti _{22,4} I ₈ O ₂₅ Se ₅₈	78
8.4	Elektronische Struktur von Pr ₃₀ Ti ₂₄ I ₈ O ₂₅ Se ₅₈	82
8.4.1	MO-Rechnung an [Ti ₆ (O)Se ₈]Se ₆ ¹⁸⁻	83
8.4.2	TB-LMTO-ASA-Rechnung an Pr ₃₀ Ti ₂₄ I ₈ O ₂₅ Se ₅₈	85
8.5	Magnetische Untersuchungen	89
9	Pr₂Se[SiO₄] und Sm₂Te[SiO₄]	95
9.1	Einleitung	95
9.2	Darstellung	98
9.3	Röntgenographische Untersuchungen	98
9.3.1	Strukturlösung und Verfeinerung	98
9.3.2	Strukturbeschreibung	101
	Zusammenfassung	103
	Anhang A Röntgenographische Tieftemperaturmessung von Pr ₃₀ Ti _{24-x} I ₈ O ₂₅ Se ₅₈	107
	Anhang B Parametersätze für die Extended-Hückel-Rechnungen	109
	Literaturverzeichnis	111

Kurzfassung

1. Durch Festkörperreaktionen von Lanthanid- und Titanchalkogeniden unter Zusatz von Iod wurden die neuen Verbindungen $\text{Pr}_{3,81}\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Se}_6$, $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$ und $\text{Ln}_{30}\text{Ti}_{24-x}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}; x \approx 1,5$) dargestellt. Zusätzlich bildeten sich bei Nebenreaktionen mit dem Quarzglas der Ampullenwand die Verbindungen $\text{Pr}_2\text{Se}[\text{SiO}_4]$ und $\text{Sm}_2\text{Te}[\text{SiO}_4]$. Die Strukturen der Verbindungen wurden durch röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen bestimmt und ihre Zusammensetzungen jeweils durch Mikrosondenanalysen überprüft.
2. $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit den Gitterkonstanten $a = 982,7(2)$ pm, $b = 391,8(1)$ pm, $c = 1349,9(2)$ pm und $\beta = 111,37(2)^\circ$. Strukturbestimmend sind unendliche Stränge ecken- und kantenverknüpfter TiX_6 -Oktaeder ($X = \text{O}, \text{Se}$). Die Verbindung zeigt paramagnetisches Verhalten, das im gesamten Temperaturbereich mit Hilfe des Angular-Overlap-Modells interpretiert werden konnte. Es beruht danach ausschließlich auf dem Paramagnetismus der Nd^{3+} -Ionen. Durch Bandstrukturrechnungen wurden die Bindungsverhältnisse aufgeklärt; danach bestehen vor allem zwischen Titanatomen einer kristallographischen Lage bindende Titan-Titan-Wechselwirkungen bestehen. Die Rechnungen wurden nach der Extended-Hückel-Methode und nach der TB-LMTO-ASA-Methode durchgeführt und ergaben vergleichbare Ergebnisse.
3. $\text{Pr}_{3,81}\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Se}_6$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ mit den Gitterkonstanten $a = 2815,8(5)$ pm, $b = 387,90(6)$ pm, $c = 1119,8(2)$ pm und $\beta = 90,57(2)^\circ$. Die Kristallstruktur enthält unendliche Ketten kantenverknüpfter TiX_6 -Oktaeder. Die nichtstöchiometrische Summenformel ergibt sich aus der Unterbesetzung einer der drei kristallographisch verschiedenen Praseodym-Lagen.

Zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse wurden wiederum Bandstrukturrechnungen sowohl nach der Extended-Hückel-Methode als auch nach der TB-LMTO-ASA-Methode durchgeführt. Übereinstimmendes Ergebnis dieser Rechnungen ist, daß zwischen den Titanatomen trotz der großen Abstände von 387,9 pm bindende Wechselwirkungen bestehen. Im Gegensatz zu der LMTO-Rechnung ergab sich aus der Extended-Hückel-Rechnung zusätzlich eine Begründung für die oben erwähnte Unterbesetzung: Dadurch wird eine Besetzung antibindender Zustände im Bereich der Fermi-Energie vermieden.

4. Die Verbindungen $\text{Ln}_{30}\text{Ti}_{24-x}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ ($x \approx 1,5$; Ln = La, Ce, Pr) kristallisieren in einer dem NaCl-Typ verwandten Weise in der kubischen Raumgruppe $Fm\bar{3}m$, die Gitterkonstanten betragen 2339,2(2), 2327,1(2) und 2319,9(2) pm. Die Struktur der Verbindungen enthält $[\text{Ti}_6(\text{O})\text{Se}_8]\text{Se}_6$ -Clustereinheiten. Unter Berücksichtigung einer Unterbesetzung der kristallographischen Titan-Lagen des Clusters um 1/4 ergibt sich, daß der zum M_6X_8 -Typ zählende Cluster 14 Clusterelektronen enthält und damit der elektronenärmste Cluster dieses Typs ist.

Die elektronische Struktur wurde durch eine MO-Rechnung an dem hypothetischen isolierten Cluster $[\text{Ti}_6(\text{O})\text{Se}_8]\text{Se}_6$ nach der Extended-Hückel-Methode sowie durch eine LMTO-Rechnung an der gesamten Struktur bestimmt. Die Ergebnisse beider Rechnungen ergeben stark lokalisierte Bindungen zwischen den Titanatomen des Clusters. Aus der LMTO-Rechnung konnten zusätzlich Annahmen über die Ursache der Unterbesetzung abgeleitet werden.

Die magnetischen Untersuchungen zeigten für $\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22,4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ und $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ paramagnetisches Verhalten, das im Falle des $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22,7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ mit Hilfe des Angular-Overlap-Modells im Temperaturbereich oberhalb von 25 K interpretiert werden konnte. Unterhalb dieser Temperatur wurden temperaturabhängige kooperative magnetische Wechselwirkungen beobachtet. Das magnetische Verhalten von $\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22,4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ zeigte nur im Bereich zwischen 15 und 100 K Übereinstimmung mit theoretischen Rechnungen nach dem Angular-Overlap-Modell, Abweichungen im Tieftemperaturbereich wurden auf Sättigungseffekte zurückgeführt. Die gemessenen Suszeptibilitätswerte oberhalb von 100 K sind größer als die berechneten. Dieser Befund, wie auch die hohen konstanten Werte der Suszeptibilität, die im Falle von $\text{La}_{30}\text{Ti}_{22,6}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ oberhalb von 50K gemessen wurden, lassen sich möglicherweise auf temperaturunabhängigen van Vleck-Paramagnetismus zurückführen.

5. Die Verbindungen $\text{Pr}_2\text{Se}[\text{SiO}_4]$ und $\text{Sm}_2\text{Te}[\text{SiO}_4]$ kristallisieren im $\text{Nd}_2\text{Se}[\text{SiO}_4]$ -Strukturtyp in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbcm$. Die Gitterkonstanten a , b und c betragen im Falle von $\text{Pr}_2\text{Se}[\text{SiO}_4]$: 621,8(1), 721,2(2) und 1107,0(2) pm sowie 623,8(1), 713,1(1) und 1112,2(1) pm bei $\text{Sm}_2\text{Te}[\text{SiO}_4]$.

Abstract

1. The new compounds $\text{Pr}_{3.81}\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Se}_6$, $\text{Nd}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$, and $\text{Ln}_{30}\text{Ti}_{24-x}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}; x \approx 1.5$) were prepared by solid state reaction of lanthanide and titanium chalcogenides with a small amount of iodine. Additionally the compounds $\text{Pr}_2\text{Se}[\text{SiO}_4]$ and $\text{Sm}_2\text{Te}[\text{SiO}_4]$ were formed by secondary reactions with quartz glass of the ampoule wall. The structures of the compounds were determined by X-ray investigations on single crystals, and their compositions were examined by microprobe analysis in each case.
2. $\text{Nd}_3\text{TiO}_8\text{Se}_2$ crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/m$ with the cell parameters $a = 982.7(2)$ pm, $b = 391.8(1)$ pm, $c = 1349.9(2)$ pm, and $\beta = 111.37(2)^\circ$. Structure determining are infinite chains of edge- and corner-connected TiX_6 -octahedra ($X = \text{O}, \text{Se}$). The compound shows paramagnetic behaviour, that could be interpreted in the entire temperature range by help of the angular overlap model. It is therefore based exclusively on the paramagnetism of the Nd^{3+} ions.
Bonding relationship was determined by band structure calculations. They show titanium-titanium-bonding interactions especially between the titanium atoms of one crystallographic site. Calculations were performed according to both extended Hückel and TB-LMTO-ASA-methods giving comparable results.
3. $\text{Pr}_{3.81}\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Se}_6$ crystallizes in the monoclinic space group $C2/m$ with the lattice parameters $a = 2815.8(5)$ pm, $b = 387.90(6)$ pm, $c = 1119.8(2)$ pm, and $\beta = 90.57(2)^\circ$. The crystal structure contains infinite chains of chain-connected TiX_6 -octahedra. The non-stoichiometric formula sum results from a non-complete occupancy of one of the three crystallographic different praseodymium sites.
For the description of bonding properties band structure calculations were performed again according to both Extended Hückel and TB-LMTO-ASA-methods. A concurring result of these calculations is the presence of bonding interactions between the titanium atoms, despite the large distances of 387.9 pm. Additionally and contrary to the LMTO cal-

ulation a reason for the only partial occupancy mentioned above resulted from the extended Hückel calculation: Thus an occupation of anti-bonding states within the range of the Fermi energy is avoided.

4. The compounds $\text{Ln}_{30}\text{Ti}_{24-x}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$) crystallize related to the NaCl structure type in the cubic space group $Fm\bar{3}m$, the lattice parameters being 2339.2(2), 2327.1(2), and 2319.9(2) pm, respectively. The structure of the compounds contains $[\text{Ti}_6(\text{O})\text{Se}_8]\text{Se}_6$ cluster units. Considering an occupancy of only three fourth for the crystallographic cluster titanium site it follows that the cluster belonging to the M_6X_8 type contains only 14 cluster electrons and is thus the electron-poorest cluster of this type. The electronic structure has been determined both by a MO calculation on the hypothetical isolated cluster $[\text{Ti}_6(\text{O})\text{Se}_8]\text{Se}_6$ according to the extended Hückel method and by a LMTO calculation on the complete structure. The results of both calculations show strongly localized bonds between the clusters titanium atoms. Additionally assumptions for the cause of the non-complete occupancy could be derived by the LMTO calculation. The magnetic investigations exhibited paramagnetic behaviour for $\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22.4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ and $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22.7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ that could be interpreted by the help of the angular overlap model in the temperature range above 25 K in the case of $\text{Pr}_{30}\text{Ti}_{22.7}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$. Below this temperature temperature-dependent cooperative magnetic interactions were observed. The magnetic behaviour of $\text{Ce}_{30}\text{Ti}_{22.4}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ only showed agreement with theoretical calculations according to the Angular Overlap model in the range between 15 and 100 K, deviations in the low-temperature range were attributed to saturation effects. The measured values of susceptibility above 100 K are larger than the computed. This finding, as also the high constant susceptibility values which were measured in the case of $\text{La}_{30}\text{Ti}_{22.6}\text{I}_8\text{O}_{25}\text{Se}_{58}$ above 50K, might be due to temperature independent van Vleck-paramagnetism.
5. The compounds $\text{Pr}_2\text{Se}[\text{SiO}_4]$ and $\text{Sm}_2\text{Te}[\text{SiO}_4]$ crystallize in the $\text{Nd}_2\text{Se}[\text{SiO}_4]$ structure type in the orthorhombic space group $Pbcm$. The lattice constants a , b , and c are 621.8(1), 721.2(2), and 1107.0(2) pm in the case of $\text{Pr}_2\text{Se}[\text{SiO}_4]$ as well as 623.8(1), 713.1(1), and 1112.2(1) pm in the case of $\text{Sm}_2\text{Te}[\text{SiO}_4]$.

Einleitung

Im Periodensystem folgen auf das Barium die 15 zusammenfassend als Lanthanide bezeichneten Elemente Lanthan bis Lutetium [1]. Sie unterscheiden sich durch die sukzessive Besetzung der kernnahen $4f$ -Orbitale, während die Konfiguration der äußeren $6s$ - und $5p$ -Unterschalen gleich bleibt (La: $[\text{Xe}] 4f^0 5d^1 6s^2$, Lu: $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$).

Da die $4f$ -Elektronen für die chemischen Bindungen nur eine untergeordnete Rolle spielen, verhalten sich die Lanthanide chemisch sehr ähnlich, die charakteristische Valenz in Verbindungen ist +3. Daneben werden die Valenz +4 bei Cer, Praseodym, Neodym, Terbium und Dysprosium sowie die Valenz +2 bei Neodym, Samarium, Europium, Dysprosium, Thulium und Ytterbium beobachtet. Allerdings treten diese Wertigkeiten vor allem in Festkörpern auf – nur Ce^{4+} und Eu^{2+} sind in wässriger Lösung stabil.

Eine im Periodensystem ungewöhnliche Erscheinung ist die stetige Abnahme der Ionenradien bei gleichzeitig steigender Ordnungszahl. So nehmen die Ionenradien für die Koordinationszahl 6 von La^{3+} (103,2 pm) bis Lu^{3+} (86,1 pm) um fast 20 % ab [2]. Die unterschiedlichen Ionengrößen haben direkten Einfluß auf Koordinationszahlen und -geometrien und bestimmen damit entscheidend die Unterschiede in der Chemie der Lanthanide. Aufgrund dieser Tatsache eignen sie sich gut für strukturell vergleichende Untersuchungen.

Die magnetischen und spektralen Eigenschaften der einzelnen Lanthanidionen werden hauptsächlich von den nach außen abgeschirmten $4f$ -Elektronen bestimmt, die in den meisten Fällen nicht an chemischen Wechselwirkungen beteiligt sind. So weisen optische Spektren der Lanthanide und ihrer Verbindungen selbst im Festkörper hohe Linienschärfen auf. Auch das magnetische Verhalten wird bei Temperaturen oberhalb von etwa 80 K nur schwach von der chemischen Umgebung beeinflusst. Mit Ausnahme der diamagnetischen Ionen La^{3+} , Ce^{4+} , Yb^{2+} und Lu^{3+} zeigen die Lanthanidionen paramagnetisches Verhalten, und die Suszeptibilitäten der meisten Lanthanidionen folgen dem Curie-Gesetz. Nur Sm^{3+} und Eu^{3+} zeigen starke Abweichungen, da bei ihnen der Beitrag des temperaturunabhängigen Paramagnetismus (van Vleck-Paramagnetismus) zum gesamten magnetischen Moment relativ groß ist. Die magnetischen Eigenschaften der Lanthanide wurden schon früh zur Klärung chemischer Probleme

herangezogen. So konnte *Klemm* unter Zuhilfenahme der Theorie des Paramagnetismus nach *Van Vleck* [3] die Valenzen der Lanthanidionen in CeO_2 und CeS_2 aufklären [4].

Bislang kaum bekannt sind anorganische Verbindungen, die Lanthanid, Übergangsmetall und Selen enthalten. Eine Suche in der anorganischen Strukturdatenbank ICSD [5] bis 1999 ergab für diese Kombination 25 Treffer, darunter keine Titan-Verbindung. Schon seit einiger Zeit bekannt sind dagegen Lanthanid-Titan-oxidsulfide [6-12]. Dabei handelt es sich jeweils um Verbindungen, die Lanthanid, Sauerstoff und Schwefel in den „gewöhnlichen“ Oxidationsstufen +3, -2 und -2 enthalten. Die Valenz des Titans dagegen wurde in verschiedenen Verbindungen zu +4 (z.B. $\text{La}_6\text{Ti}_2\text{O}_5\text{Se}_8$ [10]) oder gemischtvalent zu +3 und +4 (z.B. $\text{La}_8\text{Ti}_{10}\text{O}_4\text{S}_{24}$ [6]) bestimmt, was die Verbindungen in Bezug auf ihre elektronischen und magnetischen Eigenschaften interessant macht.

Erst in jüngster Zeit sind die Strukturen einiger quaternärer Lanthanid-Titan-oxidselenide veröffentlicht worden ($\text{Ln}_{3,67}\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Se}_6$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}$) [13], $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_4\text{Se}_5$ [14], $\text{La}_6\text{Ti}_3\text{O}_5\text{Se}_9$ [14], $\text{Sm}_3\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Se}_2$ [15], $\text{Gd}_4\text{TiO}_4\text{Se}_4$ [16]). Auch in diesen Verbindungen haben Lanthanid, Sauerstoff und Selen die Oxidationsstufen +3, -2 und -2, Anion-Anion-Kontakte wurden nicht beobachtet. Das Titan liegt in den Oxidationsstufen +4, +3 oder nebeneinander in beiden Oxidationsstufen vor.

Inhalt dieser Arbeit ist die Darstellung und Charakterisierung neuer Lanthanid-Titan-Selen-Verbindungen, die Untersuchung ihrer magnetischen Eigenschaften und die Bestimmung der Bindungsverhältnisse anhand von Bandstrukturechnungen. Zusätzlich werden die Strukturen zweier neuer Lanthanid-Chalkogenidsilicate beschrieben, die in einer Nebenreaktion mit dem Reaktionsgefäß entstanden sind.