

Darstellung und Kristallstruktur von $\text{Nd}_2\text{SeSiO}_4$

Preparation and Crystal Structure of $\text{Nd}_2\text{SeSiO}_4$

M. Grupe und W. Urland*

Institut für Anorganische Chemie Universität Hannover,
Callinstr. 9, D-3000 Hannover, FRG

Z. Naturforsch. **45b**, 465–468 (1990); eingegangen am 6. Dezember 1989

Synthesis, Crystal Structure of $\text{Nd}_2\text{SeSiO}_4$

$\text{Nd}_2\text{SeSiO}_4$ has been prepared as violet rod-like single crystals by reaction of elemental neodymium, selenium and iodine in the ratio 1.0:1.0:2.5 and subsequent reaction with quartz glass powder. The compound crystallizes in the orthorhombic space group Pbcm with $a = 618.2(2)$, $b = 717.4(2)$, $c = 1102.4(2)$ pm and $Z = 4$. The structure is built up of alternating NdSe- and NdSiO_4 -sheets.

Einleitung

Kürzlich beschrieben wir erstmals die Synthese von Selenosilicaten der Lanthanoide, die sich als Disilicate vom Typ $\text{Ln}_4\text{Se}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}$) erwiesen [1]. In dieser Arbeit wird über die Darstellung und Kristallstruktur eines Lanthanoidselenosilicats vom Typ $\text{Ln}_2\text{SeSiO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$), eines Monosilicats, berichtet.

Experimentelles

Pulverförmige Proben von $\text{Nd}_2\text{SeSiO}_4$ wurden erhalten, indem man 500 mg Neodympolyselenid, das aus Neodym (Ventron Alfa, 99,9%) und Selen (Johnson Matthey, 99,999%) im Atomverhältnis 1,0:2,0 dargestellt worden war [2], zusammen mit 170 mg Kieselsäurestaub (Merck) in eine evakuierte Quarzampulle einschmolz und anschließend 2 d lang auf 1000 °C erhitzte. Die Proben von $\text{Nd}_2\text{SeSiO}_4$ enthielten nach Guinier-Aufnahmen stets kleine Mengen von Neodympolyselenid. Die Verwendung entwässelter Kieselsäure (12 h entwässert bei 400 °C und 10^{-3} mbar) führte nur in geringem Maße zur Umsetzung. Zur Einkristallherstellung wurden Metallspäne von Neodym, Selen und Iod (Fa. Riedel de Haën, 99,5%) im Atomverhältnis 1,0:1,0:2,5 getrennt in drei Quarzampullen gebracht, wobei die eingesetzte Masse an Neodym 1,0 g betrug. Diese drei Ampullen wurden anschließend in eine weitere Quarzampulle überführt, so daß sie in der Reihenfolge Iod, Selen, Neodym zu liegen kamen. Die Quarzampulle wurde unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff evakuiert, abgeschmolzen und in einen Zwei-

zonenofen gebracht (Abb. 1). Zunächst wurde das Iod und das Neodym 2 d lang auf 120 °C bzw. 300 °C erhitzt, dann für weitere 2 d Selen und Neodym einer Temperatur von 330 °C bzw. 550 °C ausgesetzt. Schließlich wurde die Ampulle geöffnet und der Inhalt zusammen mit 500 mg Quarzglas-splittern in eine weitere Quarzampulle unter Vakuum (10^{-3} mbar) eingeschmolzen. Die Ampulle wurde senkrecht in einen Röhrenofen gestellt und 2 d lang auf 850 °C erhitzt. Man erhielt einen grauschwarzen Schmelzkuchen, in dem sich schwach violette, stäbchenförmige Kristalle befanden.

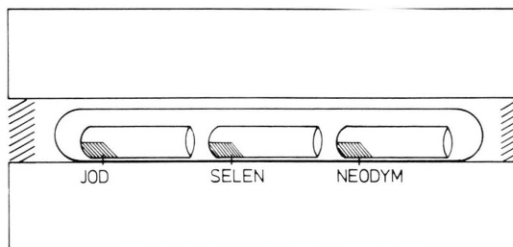


Abb. 1. Anordnung der Quarzampullen mit den Ausgangskomponenten im Zweizonenofen.

Analyse

Energiedispersive röntgenspektroskopische (EDX) Messungen an den violetten, luftunempfindlichen Kristallen gaben erste Hinweise auf ihre Zusammensetzung. Die Elemente Neodym, Selen und Silicium wurden im gerundeten Atomverhältnis 2:1:1 nachgewiesen. Iod wurde nicht gefunden. Die Analyse und die verwendeten Ausgangsstoffe legten somit für die Kristalle die Zusammensetzung $\text{Nd}_2\text{SeSiO}_4$ nahe. Diese Zusammensetzung wurde schließlich durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Urland.

Kristallstrukturanalyse

Von geeigneten Kristallen wurden Präzessionsaufnahmen (MoK_α-Strahlung) angefertigt. Aus diesen Filmdaten ergab sich das Diffraktionsymbol mmmPbc-. Von den zwei möglichen Raumgruppen Pca2₁ (azentrisch) und Pbcm (zentrisch) liegt die zentrische vor, wie die spätere Strukturaufklärung ergab. Ein geeigneter Kristall wurde am automatischen Vierkreisdiffraktometer vermessen. Einzelheiten über die röntgenographische Datensammlung sind in Tab. I zusammengestellt. Dort sind die aus den Guinier-Aufnahmen der hergestellten Pulver berechneten Gitterkon-

stanten angegeben, die im Rahmen der Fehlergrenzen mit denen aus der Diffraktometermessung übereinstimmen. Die relativen Atomkoordinaten und äquivalenten Auslenkungsfaktoren sind in Tab. II angegeben*.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54422, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Verbindung	Nd ₂ SeSiO ₄
Form und Farbe	transparente, violette Stäbchen
Kristallvolumen (mm ³)	0,003484
Meßgerät	Siemens AED 2, Graphitmonochr., MoK _α -Strahlung
<i>Bestimmung der Gitterkonstanten:</i>	
Meßbereich (°)	3 ≤ 2θ ≤ 60
Gitterkonstanten bei 293 K	
aus Guinier-Aufnahmen (pm)	a = 618,2(2) b = 717,4(2) c = 1102,4(2)
Raumgruppe	Pbcm (No. 57)
Z	4
Berechnete Dichte (g cm ⁻³)	6,246
<i>Messung der Reflexintensitäten:</i>	
max. sinθ/λ (Å ⁻¹)	0,7567
h, k, l-Bereich	9, 10, 16 bis 9, 10, 16
Abtastung	ω/2θ
min. Meßwinkel (°)	1,05
max. Meßzeit (sec)	31,5
Standardreflexe	011, 100, 113
Schwankungen der Intensitäten	< 1%
Zahl der gemessenen Reflexe	2794
Zahl der symmetrieunabhängigen, beobachteten Reflexe (F > 3σ(F))	754
R _{int}	0,0369
<i>Korrekturen:</i>	
Lorentz- und Polarisationsfaktor	
Absorptionskorrektur	numerisch
min. und max. Transmission	0,0058 – 0,1793
μ (cm ⁻¹)	273,45
Extinktionskorrektur	[4]
Methode der Strukturbestimmung	Direkte Methoden
<i>Strukturverfeinerung (mit F-Werten):</i>	
R*, R _w * (w = 1/σ ² (F _o))	0,033 bzw. 0,027
Zahl der verfeinerten Parameter	42
max. und min. Δρ (eÅ ⁻³)	2,7 – 2,5
Verwendetes Rechenprogramm	SHELX-76
Atomformfaktoren Δf', Δf''	International Tables (1974)

* Definitionen nach Acta Crystallogr. **B38**, 699 (1982).

Atom	Position	x	y	z	$U_{\text{äq.}}$
Nd(1)	4d	0,12744(9)	0,46500(8)	1/4	0,0067(2)
Nd(2)	4c	0,39308(9)	3/4	0	0,0079(2)
Se	4d	0,4197(2)	0,1071(2)	1/4	0,0109(4)
Si	4c	0,1104(5)	1/4	1/2	0,0077(9)
O(1)	8e	0,0498(8)	0,7339(7)	0,3835(5)	0,0077(20)
O(2)	8e	0,2703(8)	0,4250(7)	0,4677(5)	0,0054(20)

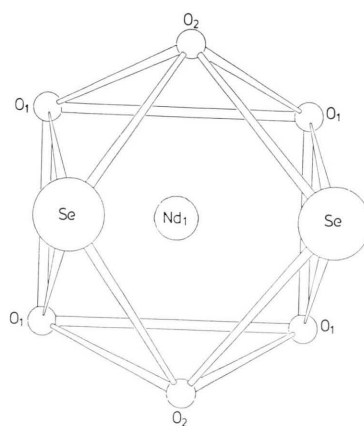
Tab. II. Relative Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsfaktoren $U_{\text{äq.}}^*$; $U_{\text{äq.}}$ -Werte als 10^{-4} fache in pm^2 .

* 1/3 Spur U.

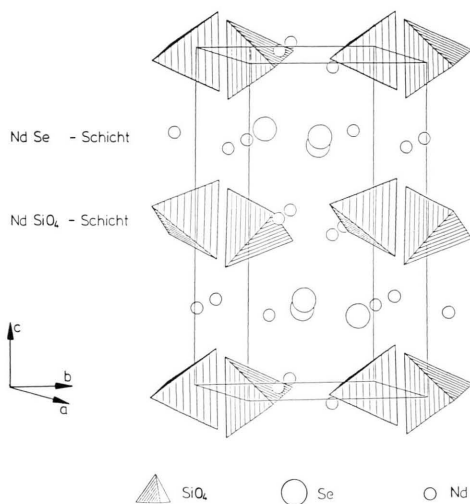
Ergebnisse und Diskussion

Die Struktur des $\text{Nd}_2\text{SeSiO}_4$ läßt sich aufgebaut denken als eine Abfolge von $(\text{NdSe})_n^{n+}$ - und $(\text{NdSiO}_4)_n^{n-}$ -Schichten, die sich entlang $[001]$ abwechseln (Abb. 2). Daraus ergeben sich für die Neodymatome zwei verschiedene Lagen, was sich in den unterschiedlichen Koordinationspolyedern für die beiden Neodymatome Nd(1) und Nd(2) ausdrückt. Die Koordinationspolyeder stellen jeweils verzerrte quadratische Antiprismen aus sechs Sauerstoff- und zwei Selenatomen dar. Beim Nd(1) sind die Selenatome Bestandteil einer quadratischen Grundfläche, während sie sich beim Nd(2) auf beide quadratische Grundflächen verteilen (Abb. 3). Ausgewählte Atomabstände für die beiden Koordinationspolyeder finden sich in Tab. III. Im Fall von $\text{Nd}_4\text{Se}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ sitzen die Neodymatome ebenfalls auf zwei verschiedenen Lagen. Hier ist jedoch ein Neodymatom achtfach und das andere neunfach koordiniert. Die Koordi-

nationspolyeder stellen verzerrte trigonale Prismen dar, die zweifach bzw. dreifach überdacht sind [1].



a)



b)

Abb. 2. Abfolge der NdSe - und NdSiO_4 -Schichten entlang $[001]$ in der Struktur von $\text{Nd}_2\text{SeSiO}_4$.

Abb. 3. Das Koordinationspolyeder des Nd(1)-Atoms (a) bzw. des Nd(2)-Atoms (b).

Tab. III. Ausgewählte interatomare Abstände (pm) in $\text{Nd}_2\text{SeSiO}_4$.

		$\text{Nd}_2\text{SeSiO}_4$
Nd(1)	4 × O(1)	246,3(5)
	2 × O(2)	256,7(5)
	2 × Se	297,8(1), 314,2(2)
Nd(2)	2 × O(2)	245,6(5)
	2 × O(2)	248,1(5)
	2 × O(1)	249,1(5)
	2 × Se	316,0(1)

Auffallend ist, daß die von Eliseev *et al.* [3] beschriebene pseudorhombische Phase von Nd_2Se_3 in ihren Zellabmessungen ($a = 621(5)$, $b = 727(5)$, $c = 1116(5)$ pm und $\beta \approx 90^\circ$) den hier für

$\text{Nd}_2\text{SeSiO}_4$ angegebenen ähnelt. Da nicht auszuschließen ist, daß bei den dort verwendeten hohen Temperaturen SiO_2 aus der Wand der als Reaktionsgefäß dienenden Quarzampulle mit dem Selenid reagiert hat, handelt es sich vermutlich bei der von Eliseev *et al.* beschriebenen Phase nicht um Nd_2Se_3 , sondern um $\text{Nd}_2\text{SeSiO}_4$.

Mit der Untersuchung der magnetischen und optischen Eigenschaften von $\text{Nd}_2\text{SeSiO}_4$ (Frage nach der Verwendung als Lasermaterial) sind wir beschäftigt.

Herrn Dr. J. Koepke danken wir für die Durchführung der EDX-Messungen und dem Fonds der chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

- [1] M. Grupe und W. Urland, *Naturwissenschaften* **76**, 327 (1989).
 [2] W. Urland, P. Plambeck-Fischer und M. Grupe, *Z. Naturforsch.* **44b**, 261 (1989).
 [3] H. Bergmann (Ed.), *Gmelin Handbook of Inorganic*

- Chemistry*; Sc, Y, La-Lu. Rare Earth Elements, Syst. No. 39, Part C9, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1986).
 [4] G. M. Sheldrick, *SHELX-76*, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976).