

Synthese, Charakterisierung und
röntgenographische Strukturbestimmung von
Seltenerdmetall(III)-Fluoridchalkogeniden sowie
 $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ und dessen Hydrat

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

– Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertationsschrift

vorgelegt von
Constantin Buyer
aus Brackenheim

Hauptberichter: Prof. Dr. Thomas Schleid
Mitberichter: Prof. Dr. Rainer Niewa
Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. Oliver Clemens

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Februar 2024

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

2024

Vorwort

Die experimentellen Arbeiten und die Auswertungen zur vorliegenden Dissertation wurden im Zeitraum zwischen Oktober 2018 und Dezember 2022 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart unter der Anleitung von Prof. Dr. Thomas Schleid durchgeführt.

Eigenständigkeitserklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen, als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
Abstract	9
1 Einleitung	17
2 Grundlagen und Methoden	19
2.1 Klassische Festkörpersynthese	19
2.2 Hydrothermale Synthese in Autoklaven	21
2.3 Verwendete Chemikalien	22
2.4 Röntgendiffraktometrie	24
2.5 Elektronenstrahlmikrosondenanalytik	26
2.6 Schwingungsspektroskopie	27
2.7 Diffuse Reflexionsspektroskopie	29
2.8 Lumineszenzspektroskopie	29
2.9 Thermische Analyse	31
2.10 NMR-Spektroskopie	31
2.11 Theoretische Methoden	32
2.11.1 Quantenchemische Methoden	32
2.11.2 Bond-Valence-Rechnungen	33
2.12 Verwendete Geräte und Programme	34
3 Synthese und Untersuchung von Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocar- bonaten $SEF[CO_3]$ im Bastnäsit-Typ	37
3.1 Einführung	37
3.2 Synthese	38
3.3 Kristallographische Daten und Kristallstrukturbeschreibung	40
3.4 Thermische Analyse	47
3.5 Schwingungsspektroskopie	49
4 Untersuchungen zur Trimorphie des Lanthan(III)-Fluoridoxids LaFO	51
4.1 Einführung	51
4.2 Synthese	52
4.3 Kristallographische Daten und Kristallstrukturbeschreibung	53

4.4	NMR-Spektroskopie	58
4.5	Lumineszenzuntersuchungen	61
5	Ideen zur Kristallstruktur von ϵ-TmFO	65
5.1	Einleitung	65
5.2	Synthese	65
5.3	Diskussion über die Kristallstruktur	66
5.4	Hochtemperaturphase von TmFO	73
5.5	Zellparameter der Fluoridoxide ϵ -SEFO-Phasen ($SE = \text{Ho, Er, Yb, Lu}$) in der Struktur von $\text{Tm}_5\text{F}_7\text{O}_4$	75
6	Die Polymorphe des Lanthan(III)-Fluoridselenids LaFSe	77
6.1	Einführung	77
6.2	Synthese	77
6.3	Kristallographische Daten und Kristallstrukturbeschreibung	78
6.4	DRS-Spektroskopie und Bandstrukturrechnungen	87
6.5	Stabilitätsbetrachtungen	88
6.6	LaFS-LaFSe-Mischphasen	89
6.6.1	Synthese von $\text{LaFS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Phasen	90
6.6.2	EDS der $\text{LaFS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Phasen	91
6.6.3	Elementarzellparameterverfeinerung der $\text{LaFS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Phasen	92
6.6.4	DRS der $\text{LaFS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Phasen	93
6.6.5	Einkristalldaten von $\text{LaFS}_{0,87}\text{Se}_{0,13}$	94
7	$\text{CaSE}_2\text{F}_4\text{S}_2$: Intergrowth-Phasen von CaF_2 und SEFS-Vertretern mit $SE = \text{La} - \text{Nd}$	97
7.1	Einführung	97
7.2	Synthese	98
7.3	Kristallographische Daten und Kristallstrukturbeschreibung	98
7.4	Mikrosondenuntersuchungen	104
8	Ein gemischtvalentes Ytterbium(II,III)-Fluorid: $\text{Yb}_{12}\text{F}_{31}$	107
8.1	Einleitung	107
8.2	Synthese	107
8.3	Kristallographische Daten und Kristallstrukturbeschreibung	108
8.4	Mikrosondenuntersuchungen	113
8.5	Bond-Valence-Betrachtungen	114
9	Darstellung und Strukturbeschreibung des Samarium(II)-Fluorid- chlorids $\text{Sm}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$	117
9.1	Einführung	117

9.2	Synthese	118
9.3	Kristallographische Daten und Kristallstrukturbeschreibung	119
10	NaY[SO₄]₂ · H₂O und NaY[SO₄]₂	127
10.1	Einführung	127
10.2	Synthese	128
10.3	Kristallographische Daten und Kristallstrukturbeschreibung	130
10.4	Thermische Analyse	138
10.5	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	140
10.6	Lumineszenzuntersuchungen	142
11	Nb₅Se₄: Ein unerwartetes Nebenprodukt	147
11.1	Einführung	147
11.2	Synthese	147
11.3	Kristallographische Daten und Kristallstrukturbeschreibung	148
11.4	Mikrosondenuntersuchungen	151
	Abkürzungsverzeichnis	153
	Literaturverzeichnis	155
	Danksagung	169
	Publikationsliste und Tagungsbeiträge	171

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, sowohl eine Erweiterung des Spektrums an bekannten Substanzen aus dem Bereich der Seltenerdmetalle in Verbindung mit Fluorid- und Chalkogenidanionen zu erreichen als auch, bereits bekannte Verbindungen in diesen Systemen weiter zu charakterisieren. Um Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxide (*SEFO*) mit einer Stöchiometrie von 1:1:1 zu erhalten, können Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonate (*SEF*[CO₃]) unter CO₂-Abspaltung thermisch zersetzt werden. Die hexagonale Kristallstruktur dieser Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonate ist seit über 90 Jahren am Beispiel des Minerals *Bastnäsit* bekannt und wurde von *Oftedal* in der Raumgruppe *P6̄2c* gelöst. Drei Vorgängerarbeiten zur vorliegenden Dissertation von *Janka*, *Henning* und *Lotter* (alle im Arbeitskreis *Schleid*) beschäftigten sich auch schon mit der Synthese und Charakterisierung von Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonaten (*SEF*[CO₃]), allerdings wurde in diesen Arbeiten größtenteils amorphe bis wenig kristalline Pulverproben erhalten. Durch hydrothermale Nachbehandlung von quasi-amorphen Pulvern der Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonate des Lanthan, Praseodym, Neodym, Samarium und Europium gelang es, über die *Rietveld*-Methode die Kristallstruktur mittels Pulverröntgenbeugungsdaten (PXRD) anhand von kristallinem Material zu verfeinern. Von CeF[CO₃] wurde ebenfalls die Kristallstruktur verfeinert, wobei diese Verbindung jedoch über eine klassische Festkörpersynthese erhalten wurde. Die Elementarzellenparameter der entsprechenden Verbindungen lauten wie folgt:

SEF[CO₃], Raumgruppe: *P6̄2c* (Nr. 190), *Z* = 6

Verbindung	<i>a</i> / pm	<i>c</i> / pm	<i>c/a</i>
LaF[CO ₃]	718,90(1)	982,45(2)	1,367
CeF[CO ₃]	712,54(1)	976,77(1)	1,371
PrF[CO ₃]	710,91(1)	976,81(2)	1,374
NdF[CO ₃]	707,48(1)	973,45(2)	1,376
SmF[CO ₃]	704,77(2)	971,83(4)	1,379
EuF[CO ₃]	700,73(1)	969,07(1)	1,383

Durch thermische Zersetzung von $\text{LaF}[\text{CO}_3]$ entsteht unter CO_2 -Abspaltung LaFO . Wird dabei wenig kristallines oder amorphes $\text{LaF}[\text{CO}_3]$ auf $450\text{ }^\circ\text{C}$ getempert, so entsteht ein Oxidfluorid, das im PXR-D-Experiment so breite Reflexe zeigt, dass die Kristallstruktur des Pyrolyseprodukts nicht bestimmt werden kann. Die thermische Zersetzung von hydrothermal nachbehandeltem $\text{LaF}[\text{CO}_3]$ bei ebenfalls nur $450\text{ }^\circ\text{C}$ führt dagegen zu einer Verbindung mit scharfen PXR-D-Reflexen, die in der tetragonalen Raumgruppe $P4/nmm$ verfeinert werden konnten. Höhere Zersetzungstemperaturen führten zu trigonalem LaFO (Raumgruppe: $R\bar{3}m$) und die Behandlung von streng stöchiometrisch eingewogenem La_2O_3 und LaF_3 für ein bis fünf Minuten im Hochfrequenzofen liefern kubisches LaFO (Raumgruppe: $Fm\bar{3}m$). Während in der tetragonalen und trigonalen Phase die F^- - und O^{2-} -Anionen kristallographisch unterschiedliche Lagen besetzen, liegen in der kubischen Modifikation beide Anionen statistisch gemischt auf der selben Punktlage vor. Die tetragonalen und trigonalen Formen können daher in Untergruppen der kubischen Obergruppe beschrieben werden. Neben PXR-D-Experimenten wurden zur Charakterisierung auch ^{19}F -MAS-NMR-Spektren aufgenommen, um die kristallographischen Befunde zu erhärten. Die Gitterparameter der drei Modifikationen von trimorphem LaFO wurden über *Rietveld*-Verfeinerungen bestimmt zu:

Raumgruppe	a / pm	c / pm	c/a	Z
$P4/nmm$ (Nr. 129)	408,337(4)	582,924(8)	1,428	2
$R\bar{3}m$ (Nr. 166)	405,066(4)	2019,95(2)	4,987	6
$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)	578,097(12)	= a	1,000	4

Die Herstellung von kristallinen Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonaten ($SEF[\text{CO}_3]$) mit kleineren Seltenerdmetallen als Europium war im Zuge dieser Arbeit nicht möglich. Anders als bei $\text{CeF}[\text{CO}_3]$ führte die thermische Behandlung von $\text{Li}_2[\text{CO}_3]$ und SEF_3 ($SE = \text{Ho, Er, Tm, Yb}$ und Lu) in einer Glasampulle nicht zu Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonaten, sondern direkt zu kristallinen Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxiden ($SEFO$). Pulverdiffraktogramme dieser Verbindungen zeigen große Ähnlichkeit zu denen von tetragonalem LaFO in der Raumgruppe $P4/nmm$, allerdings treten zusätzliche Reflexe auf, die für eine größere Elementarzelle sprechen. Anhand der PXR-D-Daten von TmFO wurden einige Strukturmodelle für die *Rietveld*-Verfeinerung verwendet und die orthorhombische Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 536,96(3)$, $b = 2741,40(16)$ und $c = 546,00(4)$ pm in der Raumgruppe $Abm2$ (Nr. 39) mit $Z = 4$ in Analogie zur $\text{Y}_5\text{F}_7\text{O}_4$ -Struktur zeigen die beste Verfeinerung. Eine Synthese bei höheren Temperaturen zur Gewinnung von Proben mit schärferen Reflexen führte zu trigonalem TmFO analog zum trigonalen LaFO in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166)

mit $a = 376,628(3)$ und $c = 1872,66(3)$ pm. Die Gitterkonstanten der anderen Selten-erdmetall(III)-Fluoridoxide mit der Zusammensetzung $SE_5F_7O_4$ wurde für $SE = Ho, Er, Yb$ und Lu ebenfalls in der Kristallstruktur von $Tm_5F_7O_4$ als *Vernier*-Phasen verfeinert und lauten:

$SE_5F_7O_4$, Raumgruppe: <i>Abm2</i> (Nr. 39), $Z = 4$					
Verbindung	a / pm	b / pm	c / pm	c/a	b/c
$Ho_5F_7O_4$	543,15(11)	2757,0(12)	549,3(3)	1,011	5,019
$Er_5F_7O_4$	540,53(3)	2739,89(17)	550,16(4)	1,018	4,980
$Tm_5F_7O_4$	536,96(3)	2741,40(16)	546,00(4)	1,017	5,021
$Yb_5F_7O_4$	534,35(2)	2718,31(13)	546,17(3)	1,022	4,977
$Lu_5F_7O_4$	531,60(3)	2709,55(15)	544,51(3)	1,024	4,976

Abhängig von den verwendeten Edukten, Flussmitteln und Temperaturen kann ein tetragonales (A-Typ) oder ein hexagonales (B-Typ) Lanthan(III)-Fluoridselenid ($LaFSe$) synthetisiert werden. $NaCl$ als Flussmittel führt bei 850 °C zum A-Typ in der tetragonalen $PbFCl$ -Struktur. Das selbe gilt für eine Flussmittelmischung aus $LiCl$ und KCl bei 400 °C . Eine Metathesereaktion von $LaCl_3$, LaF_3 und Li_2Se oder Na_2Se bei 900 °C liefert ebenfalls den A-Typ unter Bildung von LiF oder NaF als Kopplungsprodukt. Eine Synthese bei 800 °C unter Verwendung eines CsI -Flux oder Temperaturen über 1000 °C im Hochfrequenzofen führen dagegen zu $LaFSe$ im B-Typ in der hexagonalen Kristallstruktur von $CeHSe$. Durch *ab initio*-Berechnungen wurden von Kooperationspartnern weitere Kristallstrukturen für $LaFSe$ vorhergesagt, die allerdings nicht realisiert werden konnten. Die berechnete Struktur des C-Typs kristallisiert analog zu $CeHTe$ und D- $LaFSe$ wäre isotyp mit $LaPtSi$. Drei weitere Kristallstrukturen wurden ebenfalls vorhergesagt, die allerdings in keinem bekannten Strukturtyp kristallisieren und als *not favourable* Strukturen bezeichnet werden. Die Koordinationszahl für das La^{3+} -Kation im A- bis D-Typ beträgt neun, während die Werte der *nf*-Strukturen zwischen sechs und acht liegen. In A- $LaFSe$ ist das La^{3+} -Kation von einem einfach überkappten quadratischen Antiprisma umgeben und im B- bis D-Typ von einem dreifach überkappten trigonalen Prisma, das jedoch immer anders mit seinesgleichen verknüpft ist. Von A- $LaFSe$ wurde mittels DRS-Messung anhand seiner diffusen Streuung die optische Bandlücke zu $2,30\text{ eV}$ bestimmt und für B- $LaFSe$ zu $2,81\text{ eV}$. Theoretische Berechnungen zeigen ebenfalls den Trend, dass die $LaFSe$ -Bandlücke des A-Typs geringer ist, als die des B-Typs. Wird bei der Synthese von $LaFSe$ das Selen teilweise durch Schwefel ersetzt, so entstehen stets Verbindungen von $LaFS_xSe_{1-x}$ in der A-Typ-Struktur mit gemischt besetzter S/Se-*Wyckoff*-Lage. Mit steigendem Anteil an Schwefel

erhöht sich ebenfalls die optische Bandlücke von 2,23 eV für $\text{LaFS}_{0,1}\text{Se}_{0,9}$ bis auf 2,53 eV für $\text{LaFS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$. Die Gitterparameter folgen ebenfalls einem linearen Trend und werden erwartungsgemäß mit steigendem Schwefelanteil kleiner. Die Elementarzellparameter und Raumgruppen der Polymorphe von LaFSe lauten wie folgt:

Verbindung	Raumgruppe	a / pm	b / pm	c / pm	c/a	Z	Methode
A-LaFSe	$P4/nmm$ (Nr. 129)	413,64(1)	$= a$	713,59(2)	1,725	2	PXRD
B-LaFSe	$P6_3/mmc$ (Nr. 194)	421,602(2)	$= a$	818,163(7)	1,941	2	PXRD
C-LaFSe	$P\bar{6}m2$ (Nr. 187)	419	$= a$	412	0,983	1	LDA-PZ
D-LaFSe	$I4_1md$ (Nr. 109)	415	$= a$	1455	3,506	4	LDA-PZ
$nf1$ -LaFSe	Cm (Nr. 8)	1051	422	634	$\beta = 100,6^\circ$	4	LDA-PZ
$nf2$ -LaFSe	$P4_2/mmc$ (Nr. 131)	462	$= a$	788	1,706	2	LDA-PZ
$nf3$ -LaFSe	$Pmn2_1$ (Nr. 31)	432	548	626	1,449	2	LDA-PZ

Wird bei der Synthese in einer Niobampulle zu einer Mischung aus Seltenerdmetall, dessen Trifluorid und Schwefel Steinsalz (NaCl) hinzugegeben, so bewirkt dieses als Flussmittel die Entstehung von SEFS-Einkristallen. Der Zusatz von Flussspat (CaF_2) führt hingegen zur Bildung von Einkristallen des Formeltyps $\text{CaSE}_2\text{F}_4\text{S}_2$. Die Kristallstruktur dieser Verbindungen lässt sich als Intergrowth-Arrangement von CaF_2 und SEFS-Phasen im *Matlockit*-Typ bezeichnen. Hierbei wechseln sich zwei Schichten der PbFCl-Struktur mit einer Schicht des *Fluorit*-Typs entlang der tetragonalen c -Achse ab. In den entsprechenden röntgenographisch gemessenen Einkristallen der Lanthan-, Cer- und Praseodym- und Neodymvertreter fand eine Sauerstoffkontamination vermutlich von der Oberfläche der verwendeten Niobampulle statt, wodurch etwas Sauerstoff mischbesetzt auf der Fluorlage vorliegt. Für den Ladungsausgleich wurde die kristallographische Metalllage, welche die PbFCl-Umgebung aufweist, nur das Seltenerdmetall(III)-Kation verfeinert. Auf der CaF_2 -Kationenlage wurde Ca^{2+} mit dem SE^{3+} -Kation mischbesetzt verfeinert. Die entsprechenden Ergebnisse der Kristallstrukturverfeinerungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit EDS-Messungen der Elektronenstrahlmikrosonde an entsprechenden Einkristallen. Die bestimmten Elementarzellparameter der vier $\text{CaSE}_2\text{F}_4\text{S}_2$ -Vertreter mit $SE = \text{La, Ce, Pr und Nd}$ sind nachfolgend tabelliert:

CaSE₂F₄S₂, Raumgruppe: *I4/mmm* (Nr. 139), *Z* = 2

Verbindung	<i>a</i> / pm	<i>c</i> / pm	<i>c/a</i>
Ca _{0,41} La _{2,59} F _{3,40} O _{0,60} S ₂	405,57(2)	1951,36(20)	4,811
Ca _{0,55} Ce _{2,45} F _{3,50} O _{0,50} S ₂	400,41(4)	1943,23(31)	4,853
Ca _{0,63} Pr _{2,37} F _{3,65} O _{0,35} S ₂	396,44(1)	1936,58(11)	4,885
Ca _{0,64} Nd _{2,36} F _{3,65} O _{0,35} S ₂	393,93(2)	1931,73(11)	4,904

Für Ytterbium, das sowohl als zweiwertiges, als auch als dreiwertiges Kation vorliegen kann, ist ebenfalls eine Verbindung mit dieser Kristallstruktur bekannt, in dem das Erdalkalimetall Calcium durch ein Yb²⁺-Kation ersetzt ist. Analog zu Yb₃F₄S₂ wurde versucht, Einkristalle von Yb₃F₄Se₂ zu erhalten, was allerdings nicht gelang. Stattdessen wurden gelbe Einkristalle mit einer trigonalen Elementarzelle erhalten, deren *a*-Achse 1416 pm und dessen *c*-Achse 964 pm beträgt. Diese groben Elementarzellabmessungen sind von Eu₁₃F₃₂ oder Eu₁₃F₃₀S wohlbekannt. Mittels EDS-Messungen wurde ermittelt, ob die entsprechende Kristalle Selen enthalten, das auf der Schwefelposition von Eu₁₃F₃₀S sitzt, was nicht der Fall war. Auch durch eine gezielte Synthese gelang es nicht, Yb₁₃F₃₀Se darzustellen. Die Einkristallverfeinerung führte zu einer binären Verbindung Yb_{12,8}F₃₁, die auch in guter Übereinstimmung mit den EDS-Daten steht. Demnach liegt die trigonale Kristallstruktur von Eu₁₃F₃₂ vor, bei der eine spezielle Ytterbiumlage leicht unterbesetzt und eine teilspezielle Fluorlage nur halbbesetzt ist.

Yb_{12,8}F₃₁, Raumgruppe: *R $\bar{3}m$* (Nr. 148), *Z* = 3

Verbindung	<i>a</i> / pm	<i>c</i> / pm	<i>c/a</i>
Yb _{12,8} F ₃₁	1415,98(7)	963,57(5)	0,680

Rote, wasser- und lufteständige Nadeln des fluoridreichen Samarium(II)-Fluoridchlorids Sm₇F₁₂Cl₂ entstanden, neben orangefarbenen Plättchen von SmFCl und dunkelroten Plättchen von SmF₂ durch eine Reaktion von elementarem Samarium mit Samarium(III)-Fluorid und Samarium(III)-Chlorid in einer evakuierten Niobampulle. Als weiteres Nebenprodukt wurde das Samarium(III)-Fluoridoxid (SmFO) im Pulverdiffraktogramm nachgewiesen. Sm₇F₁₂Cl₂ kristallisiert analog zu Eu₇F₁₂Cl₂ in der hexagonalen Ba₇F₁₂Cl₂-Struktur. Die Kristallstrukturen von SmFCl (PbFCl-Typ), SmFO (CaF₂-Typ) und SmF₂ (CaF₂-Typ) waren schon länger bekannt, jedoch wurden

die Gitterkonstanten neu bestimmt, da die Einträge in der ICSD-Datenbank schon älter sind und große Abweichungen zeigen. Die Elementarzellparameter aus Einkristall- und Pulverröntgendiffraktometrie (SCXRD und PXRD) lauten wie folgt:

Verbindung	Raumgruppe	a / pm	c / pm	c/a	Z	Methode
$\text{Sm}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$	$P\bar{6}$ (Nr. 174)	1004,52(7)	394,75(3)	0,393	1	SCXRD
SmF_2	$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)	580,31(4)	$= a$	1	4	SCXRD
SmF_2	$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)	579,62(3)	$= a$	1	4	PXRD
SmFO	$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)	556,31(3)	$= a$	1	4	PXRD
SmFCl	$P4/nmm$ (Nr. 129)	413,7(1)	699,1(3)	1,690	2	PXRD
SmFCl	$P4/nmm$ (Nr. 129)	413,59(5)	699,34(8)	1,691	2	SCXRD

Als unerwartete Verbindungen entstanden das wasserhaltige Natrium-Yttrium-Oxosulfat-Monohydrat $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei Versuchen zur Synthese von $\text{YF}[\text{SO}_4]$ aus wässrigem Milieu und durch thermische Zersetzung daraus das wasserfreie Natrium-Yttrium-Oxosulfat $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ als weißes, luftstabiles und wasserlösliches Pulver. Gezielt wurde $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hydrothermal im Autoklaven bei 190 °C synthetisiert und dessen Kristallstruktur mittels Einkristalldiffraktion (SCXRD) in der trigonalen Kristallstruktur von $\text{NaCe}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ verfeinert. Durch langsames Abkühlen ließen sich farblose Kristalle mit bis zu 0,3 mm Kantenlänge erhalten. Oberhalb von 180 °C wird daraus Wasser abgespalten und $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ erhalten, das sich seinerseits bei Temperaturen oberhalb von 800 °C zersetzt. Von mit 0,5 mol-% Eu^{3+} -Kationen dotierten Proben wurden ausführliche Lumineszenzuntersuchungen durchgeführt. Während das violett lumineszierende $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ eine Quantenausbeute von nur 1 % aufweist, zeigt das rot lumineszierende $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2:\text{Eu}^{3+}$ eine Quantenausbeute von 20 %. Dabei liegt das Anregungsmaximum bei 395 nm und das Emissionsmaximum bei 617 nm. Die Elementarzellparameter und Raumgruppen der beiden Natrium-Yttrium-Oxosulfate sind wie folgt:

NaY[SO₄]₂ · H₂O, Raumgruppe: *P*3₂21 (Nr. 154), *Z* = 3

<i>a</i> / pm	<i>c</i> / pm	<i>c/a</i>	Methode
682,24(5)	1279,65(9)	1,876	SCXRD
682,82(3)	1270,77(6)	1,861	PXRD

NaY[SO₄]₂, Raumgruppe: *P*2₁/*m* (Nr. 11), *Z* = 2

<i>a</i> / pm	<i>b</i> / pm	<i>c</i> / pm	β / °	Methode
467,697(5)	686,380(6)	956,597(9)	96,8079(5)	PXRD

Schwarze Nadeln des binären Niobselenids Nb₅Se₄ mit Ketten aus trans-eckenverknüpften Nb₆-Oktaederclustern und einer Länge von bis zu 3 mm entstanden ungeplant in einer Niobampulle, in der eine Mischung aus Yttrium, Yttrium(III)-Fluorid und Selen mit Blei(II)-Fluorid als Flussmittel zur Reaktion gebracht werden sollte. Anhand von Pulverdaten ist diese Verbindung schon seit dem Jahre 1963 bekannt, jedoch wurde im Zuge dieser Arbeit zum ersten Mal Röntgenbeugung an Einkristallen davon zur Strukturaufklärung durchgeführt. Die Elementarzellparameter und Raumgruppe des im tetragonalen Ti₅Te₄-Typ kristallisierenden Nb₅Se₄ lauten:

Nb₅Se₄, Raumgruppe: *I*4/*m* (Nr. 87), *Z* = 2

Verbindung	<i>a</i> / pm	<i>c</i> / pm	<i>c/a</i>
Nb ₅ Se ₄	986,79(8)	344,68(3)	0,349

Abstract

The aim of this work was both, to expand the spectrum of known substances from the system of rare-earth metals in connection with fluoride and chalcogenide anions, as well as to further characterize known compounds in this system. In order to achieve rare-earth metal(III) fluoride oxides (*REFO*) with a stoichiometry of 1:1:1, rare-earth metal(III) fluoride oxocarbonates (*REF[CO₃]*) can be thermally decomposed by CO₂ splitting. The crystal structure of the rare-earth metal(III) fluoride oxocarbonates has been known for more than 90 years on the basis of the mineral *bastnaesite* and was solved by *Oftedal* in the space group $P\bar{6}2c$. Previous work by *Janka*, *Henning* and *Lotter* (all in the *Schleid* research group) also synthesized and characterized rare-earth metal(III) fluoride oxocarbonates. However, in these works mostly amorphous to poorly crystalline powders of fluoride carbonates *REF[CO₃]* were obtained. Through hydrothermal post-treatment of amorphous to scarcely crystalline powders of the rare-earth metal(III) fluoride oxocarbonates of lanthanum, praseodymium, neodymium, samarium and europium, it was possible to develop crystalline powder samples to refine the crystal structure with the *Rietveld* method using powder X-ray diffraction data of crystalline material. For *CeF[CO₃]* the crystal structure was refined as well, but this compound was obtained via classical solid-state synthesis. The unit cell parameters of the corresponding *REF[CO₃]* compounds are as follows:

REF[CO₃], space group: $P\bar{6}2c$ (no. 190), $Z = 6$

compound	a / pm	c / pm	c/a
LaF[CO ₃]	718.90(1)	982.45(2)	1.367
CeF[CO ₃]	712.54(1)	976.77(1)	1.371
PrF[CO ₃]	710.91(1)	976.81(2)	1.374
NdF[CO ₃]	707.48(1)	973.45(2)	1.376
SmF[CO ₃]	704.77(2)	971.83(4)	1.379
EuF[CO ₃]	700.73(1)	969.07(1)	1.383

LaFO is formed by thermal decomposition of LaF[CO₃] by CO₂ splitting. If slightly crystalline or amorphous LaF[CO₃] is annealed to 450 °C, a fluoride oxide is formed, which shows such broad reflections in the PXRD experiment, that the crystal structure can not be determined. Thermal demposition of hydrothermally post-treated LaF[CO₃] at 450 °C leads to a compound with sharp reflections in the PXRD experiment, which could be refined as LaFO in the tetragonal space group $P4/nmm$. Higher decomposition temperatures led to trigonal LaFO (space group: $R\bar{3}m$) and high-temperature treatment of strictly stoichiometrically weighed La₂O₃ and LaF₃ for one to five minutes in a high-frequency furnace led to cubic LaFO (space group: $Fm\bar{3}m$). While in the tetragonal and trigonal phase the F⁻ and O²⁻ anions occupy crystallographically different sites, in the cubic modification both anions are mixed on the same position. The tetragonal and trigonal phases can be considered as adopting subgroups of the cubic supergroup. Besides PXRD studies, ¹⁹F-MAS-NMR spectra were also recorded for characterization. The lattice parameters of the LaFO trimorphs were determined via *Rietveld* refinements to:

space group	a / pm	c / pm	c/a	Z
$P4/nmm$ (no. 129)	408.337(4)	582.924(8)	1.428	2
$R\bar{3}m$ (no. 166)	405.066(4)	2019.95(2)	4.987	6
$Fm\bar{3}m$ (no. 225)	578.097(12)	= a	1.000	4

The preparation of crystalline rare-earth metal(III) fluoride oxocarbonates $REF[CO_3]$ with smaller rare-earth metals than europium was not possible in the course of this work. Unlike in the case of CeF[CO₃], thermal treatment of Li₂[CO₃] and REF_3 ($RE = Ho, Er, Tm, Yb$ and Lu) in glass ampoules did not lead to rare-earth metal(III) fluoride oxocarbonates, but directly to crystalline rare-earth metal(III) fluoride oxides ($REFO$). X-ray powder diffractograms of these compounds show great similarity to those of tetragonal LaFO in the space group $P4/nmm$, but there are additional reflections indicating a larger unit cell with lower symmetry. Using the PXRD data of the TmFO, some structural models were used for *Rietveld* refinements and the orthorhombic unit cell with lattice constants of $a = 536.96(3)$, $b = 2741.40(16)$ and $c = 546.00(4)$ pm in the space group $Abm2$ with $Z = 4$ analogous to Y₅F₇O₄ show the best results. Syntheses at higher temperatures to obtain sharper reflections yielded trigonal TmFO analogous to trigonal LaFO in the space group $R\bar{3}m$ with $a = 376.628(3)$ pm and $c = 1872.66(3)$ pm. The lattice constants of the other rare-earth metal(III) fluoride oxides ($REFO$) with $RE = Ho, Er, Yb$ and Lu were also refined in the structure of Tm₅F₇O₄ and amount to:

$RE_5F_7O_4$, space group: $Abm2$ (no. 39), $Z = 4$

compound	a / pm	b / pm	c / pm	c/a	b/c
Ho ₅ F ₇ O ₄	543.15(11)	2757.0(12)	549.3(3)	1.011	5.019
Er ₅ F ₇ O ₄	540.53(3)	2739.89(17)	550.16(4)	1.018	4.980
Tm ₅ F ₇ O ₄	536.96(3)	2741.40(16)	546.00(4)	1.017	5.021
Yb ₅ F ₇ O ₄	534.35(2)	2718.31(13)	546.17(3)	1.022	4.977
Lu ₅ F ₇ O ₄	531.60(3)	2709.55(15)	544.51(3)	1.024	4.976

Depending on the reactants, fluxes and temperatures used, a tetragonal (A-type) or a hexagonal (B-type) lanthanum(III) fluoride selenide (LaFSe) can be synthesized. NaCl as flux at 850 °C leads to the A-type LaFSe in the tetragonal PbFCl-type structure. The same applies to a flux mixture of LiCl and KCl at 400 °C. A metathesis reaction of LaCl₃, LaF₃ and Li₂Se or Na₂Se at 900 °C also leads to A-LaFSe with the formation of LiF or NaF as coupling product. Syntheses at 800 °C using a CsI flux or temperatures above 1000 °C in a high-frequency furnace led to B-LaFSe in the crystal structure of CeHSe. Further crystal structures for LaFSe were predicted by *ab initio* calculations, but these could not be synthesized. In the calculated structure of the C-type, LaFSe crystallizes analogously to CeHTe and D-LaFSe should be isotypic with LaPtSi. Three other crystal structures were also predicted, but these do not crystallize in any known structure type and are referred to as not favourable structures. The coordination number of the La³⁺ cation in the A- to D-type structures is nine, while those in the *nf*-structures being between six and eight. In A-LaFSe the La³⁺ cation is surrounded by a capped square antiprism and in the B- to D-type by a tricapped trigonal prism, which is always linked differently. The optical band gap of A-LaFSe was determined to be 2.30 eV by DRS measurements and its diffuse scattering while 2.81 eV are found for B-LaFSe. Theoretical calculations also show the trend, that the band gap of A-type LaFSe is smaller than the one of the B-type phase. If selenium is partially replaced with sulfur during the synthesis of LaFSe, always compounds in the A-type structure with mixed occupied S/Se sites are formed. With increasing sulfur content, the optical band gap also increases from 2.23 eV for LaFS_{0.1}Se_{0.9} to 2.53 eV for LaFS_{0.8}Se_{0.2}. The tetragonal lattice parameters of the LaFS_xSe_{1-x} series also follow a linear trend and become smaller with increasing sulfur content. The unit cell parameters and space groups of the seven polymorphs of LaFSe are as follows:

compound	space group	a / pm	b / pm	c / pm	c/a	Z	method
A-LaFSe	$P4/nmm$ (no. 129)	413.64(1)	$= a$	713.59(2)	1.725	2	PXRD
B-LaFSe	$P6_3/mmc$ (no. 194)	421.602(2)	$= a$	818.163(7)	1.941	2	PXRD
C-LaFSe	$P\bar{6}m2$ (no. 187)	419	$= a$	412	0.983	1	LDA-PZ
D-LaFSe	$I4_1md$ (no. 109)	415	$= a$	1455	3.506	4	LDA-PZ
$nf1$ -LaFSe	Cm (no. 8)	1051	422	634	$\beta = 100.6^\circ$	4	LDA-PZ
$nf2$ -LaFSe	$P4_2/mmc$ (no. 131)	462	$= a$	788	1.706	2	LDA-PZ
$nf3$ -LaFSe	$Pmn2_1$ (no. 31)	432	548	626	1.449	2	LDA-PZ

If *rock salt* (NaCl) is added to a mixture of rare-earth metal, its fluoride and sulfur during a synthesis in a niobium ampoule, it acts as a well-behaved flux to form single crystals of *REFS*. If, on the other hand, *fluorite* (CaF_2) is added, this causes the formation of $\text{CaRE}_2\text{F}_4\text{S}_2$ -type single crystals. The crystal structure of these compounds can be described as an intergrowth variety of CaF_2 and *REFS*-phases in the *matlockite*-type arrangement. Here, two layers of the *PbFCl*-type structure alternate with one layer *fluorspar* along the tetragonal c -axis. In the corresponding single crystals of the lanthanum, cerium, praseodymium and neodymium representatives measured by X-ray diffraction, oxygen contamination probably occurring from the surface of the niobium ampoule used, could be detected resulted in some oxygen mixed into the fluoride layer. For charge balance, the crystallographic sites containing the *PbFCl* environment were refined with only the rare-earth metal(III) cation and on the *fluorspar* cation-layer calcium was refined with the respective rare-earth metal(III) cation intermixed. The corresponding results of the crystal-structure refinements show good agreement with the EDX measurements performed with corresponding single crystals. The determined unit cell parameters of the four $\text{CaRE}_2\text{F}_4\text{S}_2$ compounds with $RE = \text{La, Ce, Pr and Nd}$ are tabulated below:

CaRE₂F₄S₂, space group: *I4/mmm* (no. 139), *Z* = 2

compound	<i>a</i> / pm	<i>c</i> / pm	<i>c/a</i>
Ca _{0.41} La _{2.59} F _{3.40} O _{0.60} S ₂	405.57(2)	1951.36(20)	4.811
Ca _{0.55} Ce _{2.45} F _{3.50} O _{0.50} S ₂	400.41(4)	1943.23(31)	4.853
Ca _{0.63} Pr _{2.37} F _{3.65} O _{0.35} S ₂	396.44(1)	1936.58(11)	4.885
Ca _{0.64} Nd _{2.36} F _{3.65} O _{0.35} S ₂	393.93(2)	1931.73(11)	4.904

For ytterbium, which can be present as a divalent as well as a trivalent cation, a compound with this crystal structure is also known, in which the alkaline-earth metal is replaced by a Yb²⁺ cation. Analogous to Yb₃F₄S₂, attempts were made to obtain single crystals of Yb₃F₄Se₂, but this was not successful. Instead, single crystals were obtained with a trigonal unit cell, whose *a* axis is 1415.98(7) pm with a *c* axis of 963.57(5) pm. This unit cell is known for Eu₁₃F₃₂ or Eu₁₃F₃₀S, respectively. By EDX measurements, it was determined, whether the corresponding crystals contain selenium, which resides on the sulfur position. After all, it was also not possible to synthesize Yb₁₃F₃₀Se by a targeted synthesis. The single crystal structure refinement led to the composition Yb_{12.8}F₃₁, which stands in good agreement with the EDX data. Here, the crystal structure of Eu₁₃F₃₂ is present, where two of the ytterbium layers are slightly underoccupied and one fluoride layer is only half-occupied:

Yb_{12.8}F₃₁, space group: *R $\bar{3}m$* (no. 148), *Z* = 3

compound	<i>a</i> / pm	<i>c</i> / pm	<i>c/a</i>
Yb _{12.8} F ₃₁	1415.98(7)	963.57(5)	0.680

Red, water- and air-stable needles of the fluoride-rich samarium(II) fluoride chloride Sm₇F₁₂Cl₂ were formed alongside orange platelets of SmFCl and red platelets of SmF₂ by a reaction of samarium, samarium(III) fluoride and samarium(III) chloride in an evacuated niobium ampoule. SmFO was found as another by-product in the powder diffractogram. Sm₇F₁₂Cl₂ crystallizes analogously to Eu₇F₁₂Cl₂ in the hexagonal Ba₇F₁₂Cl₂-type structure. The crystal structures of SmFCl (PbFCl-type), SmFO (CaF₂-type) and SmF₂ (CaF₂-type) have been known for a long time, but the lattice constants were redetermined, because the entries in the ICSD database are older and show large deviations. The unit cell parameters from single crystal and powder X-ray diffraction (SCXRD and PXRD) are as follows:

compound	space group	a / pm	c / pm	c/a	Z	method
Sm ₇ F ₁₂ Cl ₂	$P\bar{6}$ (no. 174)	1004.52(7)	394.75(3)	0.393	1	SCXRD
SmF ₂	$Fm\bar{3}m$ (no. 225)	580.31(4)	= a	1	4	SCXRD
SmF ₂	$Fm\bar{3}m$ (no. 225)	579.62(3)	= a	1	4	PXRD
SmFO	$Fm\bar{3}m$ (no. 225)	556.31(3)	= a	1	4	PXRD
SmFCl	$P4/nmm$ (no. 129)	413.7(1)	699.1(3)	1.690	2	PXRD
SmFCl	$P4/nmm$ (no. 129)	413.59(5)	699.34(8)	1.691	2	SCXRD

The anhydrous sodium yttrium oxosulfate monohydrate NaY[SO₄]₂ · H₂O was formed as an unexpected compound in the attempt to synthesize YF[SO₄] from aqueous milieu, and the anhydrous sodium yttrium oxosulfate NaY[SO₄]₂ resulted as a white, air-stable and water-soluble powder by its thermal decomposition. Purposefully, NaY[SO₄]₂ · H₂O was synthesized hydrothermally in an autoclave at 190 °C and its crystal structure was refined by single crystal X-ray diffraction (SCXRD) in the trigonal crystal structure of NaCe[SO₄]₂ · H₂O. Crystals with up to 0.3 mm edge length were obtained by slow cooling. Above 180 °C, water is split off and NaY[SO₄]₂ can be obtained, which also decomposes at temperatures above 800 °C. Detailed luminescence studies were carried out on samples doped with 0.5 mol-% of Eu³⁺ cations. While the violet luminescent NaY[SO₄]₂ · H₂O:Eu³⁺ shows a quantum yield of only 1 %, the red luminescence NaY[SO₄]₂:Eu³⁺ gives quantum yields of 20 %. The excitation maximum is located at 395 nm and the emission maximum at 617 nm. The unit cell parameters and space groups of the both sodium yttrium oxosulfates are as follows:

NaY[SO₄]₂ · H₂O, space group: $P3_221$ (no. 154), $Z = 3$

a / pm	c / pm	c/a	method
682.24(5)	1279.65(9)	1.876	SCXRD
682.82(3)	1270.77(6)	1.861	PXRD

NaY[SO₄]₂, space group: $P2_1/m$ (no. 11), $Z = 2$

a / pm	b / pm	c / pm	β / °	method
467.697(5)	686.380(6)	956.597(9)	96.8079(5)	PXRD

Black needles of the binary niobium selenide Nb_5Se_4 with chains of *trans*-corner linked octahedral Nb_6 -clusters and a length of up to 3 mm were formed unplanned in a niobium ampoule, in which a mixture of yttrium, yttrium(III) fluoride and selenium was to be reacted with lead(II) fluoride as flux. Based on powder data, this compound has been known since 1963, but in the course of this work, X-ray diffraction on a single crystal was carried out for the first time on this compound to elucidate its structure. The tetragonal unit cell parameters and the space group of the Ti_5Te_4 -type crystallizing Nb_5Se_4 are:

Nb_5Se_4 , space group: $I4/m$ (no. 87), $Z = 2$			
compound	a / pm	c / pm	c/a
Nb_5Se_4	986.79(8)	344.68(3)	0.349

1 Einleitung

Die Seltenerdmetalle (umgangssprachlich manchmal auch Seltenerdelemente) umfassen insgesamt 17 Elemente und zwar Scandium, Yttrium und die Reihe von Lanthan bis Lutetium, was den Atomen mit den Ordnungszahlen 21, 39 und 57 – 71 entspricht. Der Name ist etwas irreführend, denn im Vergleich zu für Nichtnaturwissenschaftler bekanntere Elemente, wie etwa Silber (0,05 ppm), Gold (0,1 ppm) oder Uran (0,01 ppm) sind sie nach einer Publikation aus dem Jahre 2001 mit 0,4 ppm für Lanthan, 1,0 ppm für Cer, 0,2 ppm für Praseodym oder 0,8 ppm für Neodym weitaus häufiger vorhanden [1]. Mit 0,04 ppm sind Thulium und Lutetium allerdings tatsächlich seltener auf der Erde vertreten als Silber und Gold. In der vielzitierten Arbeit von *I. und W. Noddack* aus dem Jahr 1930 werden die Seltenerdmetalle in der Erdkruste allesamt als häufiger angegeben wie Silber, Gold und Uran. Diese Arbeit gibt das meistverbreitete Seltenerdmetall Cer als 675 mal häufiger an als Silber und 2700 mal häufiger als Gold an [2]. Die Produktion von Seltenerdmetallen war vor den 1960er Jahren eher gering und zeigte ab 1963 einen großen Anstieg durch die Nutzung in der Informations- und Petroleumindustrie [3]. Durch verschiedene Krisen gab es zeitweise Rückgänge in der Produktion, jedoch blieb diese aber immer weit über den Zahlen von vor den 1960er Jahren [3]. Im Jahr 2020 wurde die globale Produktion an Seltenerdmetalloxiden auf 240.000 Tonnen geschätzt, wovon 140.000 Tonnen China zugeschrieben werden, 38.000 Tonnen den USA, 30.000 Tonnen Myanmar, 17.000 Tonnen Australien, 3.000 Tonnen Indien und der Rest zahlreichen anderen Ländern [4, 5]. Myanmar hat erst seit 2018 einen nennenswerten Marktanteil an der Förderung von Seltenerdmetallen erreicht, wo hingegen China seit jeher einen der größten Produzenten darstellt [4]. Das schwedische Bergbauunternehmen LKAB in Luleå entdeckte erst im Jahr 2023 Europas größtes Seltenerdmetallvorkommen in der Region Kiruna, die sich im Norden Schwedens befindet [6]. Mit einem immer größer werdenden Bedarf an Seltenerdmetallverbindungen wäre es also durchaus denkbar, dass Schweden in Zukunft zu den nennenswerten Ländern im Abbau von Seltenerdmetallen aufsteigt. Jedoch ist nicht nur der bergmännische Abbau wichtig, sondern auch das Recycling von Seltenerdmetallen aus nicht mehr verwendeten Produkten [7–9].

Mit einem Anteil von über 60 % haben Oxocarbonate den größten Anteil an seltenerdmetallhaltigen Mineralien [3]. Der Anwendungsbereich von Verbindungen der Seltenerdmetalle ist riesig und umfasst die Bereiche der Katalysatoren, Magnete, Bat-

terien, Gläser, Keramiken, Legierungen, Metallurgie, Poliermittel, Leuchtstoffe und viele weitere [4, 5, 10].

Bei einer immer weiter wachsenden Weltbevölkerung mit immer mehr Bedarf an Technik ist es unabdingbar wichtig, stets bessere und effektivere Materialien zu verwenden. Dementsprechend wichtig ist die Grundlagenforschung im Bereich neuer Verbindungen der Seltenerdmetalle. Es gibt viele wissenschaftliche Arbeiten, die sich mit der Lumineszenz von seltenerdmetallbasierten Verbindungen beschäftigen [11–14]. Einige dieser Lumineszenzmaterialien beruhen auf oxidischer, fluoridischer oder fluoridoxidischer Basis [15–33]. Auch diese Arbeit behandelt, neben anderen Themen, die Synthese von Eu^{3+} -dotiertem LaFO und dessen Lumineszenzphänomene. Wird dem System aus Seltenerdmetall und Sauerstoff auch noch Schwefel zugegeben, so ist beispielsweise dotiertes $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ und $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ [34] zu nennen. Entsprechend beschäftigt sich diese Arbeit ebenfalls mit der Synthese von schwefel- und selenhaltigen Verbindungen.

In chemischen Verbindungen ist die häufigste Oxidationszahl der Seltenerdmetalle +III, aber für manche Seltenerdmetalle, nämlich ausgewählte Lanthanoide, ist auch eine Oxidationszahl von +II oder +IV nicht unüblich. Mit ähnlichen Ionenradien der dreiwertigen Kationen zweier benachbarter Seltenerdmetalle ist es nicht verwunderlich, dass Verbindungen, die mit einem Seltenerdmetall bekannt sind, auch mit dessen Nachbarn auftreten können. Bei einem Radienunterschied von 14 % zwischen La^{3+} und Lu^{3+} [35] sind allerdings meist nicht alle Verbindungen mit gleicher Stöchiometrie auch für alle Seltenerdmetalle bekannt. Lanthan bis Gadolinium werden als die leichten Seltenerdmetalle bezeichnet und Terbium bis Lutetium (sowie Yttrium) als die schweren. Yttrium ist zwar von der molaren Masse her viel leichter als Lanthan, wird jedoch auf Grund des Ionenradius den schweren Seltenelementen zugeordnet. Im Zuge dieser Arbeit wurden die Fluoridoxo-carbonate $\text{SEF}[\text{CO}_3]$ mit $\text{SE} = \text{La} - \text{Nd}$ sowie Sm und Eu im *Bastnäsit*-Typ synthetisiert. Eine gleichartige Kristallstruktur bedeutet allerdings nicht unbedingt gleiche Eigenschaften, denn farblose Verbindungen mit Yttrium, Lanthan, Gadolinium oder Lutetium können als Wirtsgitter für Leuchtstoffe fungieren, was für strukturell gleiche, aber farbige Verbindungen nicht der Fall ist, da diese das einstrahlte Licht absorbieren. Mit zwei stabilen Oxidationszahlen (+III und +IV) wird Cer beispielsweise für Titrationsen in der danach benannten Cerimetrie zur Maßanalyse verwendet, aber auch in der Katalyse ($\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$) oder als Poliermittel (CeO_2). Mit mehreren ungepaarten Elektronen in ihren 4f-Schalen werden Verbindungen von Samarium oder Gadolinium unter anderem auch als Permanentmagnete eingesetzt. Durch die Farbigkeit von Seltenerdmetallverbindungen kommen manche auch für die Herstellung bunter Gläser zum Einsatz [4, 5, 10]. Tb^{3+} -dotierte Verbindungen haben oft eine Anwendung als grüner Leuchtstoff, während eine Dotierung der gleichen Matrix mit Eu^{3+} -Kationen zu einer roten Lumineszenz führt [13, 14].

2 Grundlagen und Methoden

Die in dieser Arbeit verwendeten Methoden werden im Nachfolgenden nur kurz eingeführt. Für ein tieferes Verständnis der Methoden sollten einschlägige Lehrbücher zu Hilfe genommen werden.

2.1 Klassische Festkörpersynthese

Die in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen sind alle samt luftstabil. Allerdings bilden die als Edukte eingesetzten elementaren pulverförmigen Seltenerdmetalle bei Lagerung unter Luft auf Grund ihrer hohen Reaktionsfreudigkeit durch ihre stark negativen Normalpotentiale E_0 für die Reaktion zum dreiwertigen Kation zwischen $-2,25$ und $-2,83$ V eine unerwünschte Oxidschicht [36]. Aus diesem Grund wurde für die Einwaage der Edukte bei einigen Synthesen eine Argon-Glovebox verwendet, um die Bildung unerwünschter Oxide zu verhindern. Um eine chemische Reaktion ohne Beteiligung von Luftsauerstoff gewährleisten zu können, werden die in der Glovebox eingewogenen Edukte in eine Glas- oder Metallampulle gegeben und diese unter Luftausschluss verschlossen. Die Verwendung von Glasampullen ist weniger zeitaufwendig, jedoch reagiert das Glas bei den üblichen Reaktionstemperaturen mit Fluoridionen unter Bildung von Silicaten und Zerstörung der Glasampulle. Aus diesem Grund wurden meist Ampullen aus Niob oder Tantal verwendet, da diese Metalle auch einen hohen Schmelzpunkt über 2000°C haben und in der Regel nicht an der chemischen Reaktion teilnehmen. Allerdings können diese ebenfalls eine Oxidschicht bilden, die aber durch Behandlung mit einer Mischung aus konzentrierter Flußsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure entfernt werden kann. Alternativ ist auch die Verwendung von Silberampullen möglich. Die in der Glovebox mit dem Reaktionsgemenge befüllte Metallampulle wird mit einer Zange endständig zusammengedrückt und in einem Schraubdeckelglas unter Argonatmosphäre ausgeschleust. Die Metallampullen können nun mit Hilfe eines Lichtbogen-Schweißgerätes unter Heliumatmosphäre bei 10 Ampere (oder mehr) verschlossen werden. Da die Metallampullen im Muffelofen durch den Luftsauerstoff oxidieren würden, werden diese in eine Glasampulle gegeben und anschließend wird die Glasampulle unter Luftausschluss verschlossen. Selbige wird dann in den Muffelofen gegeben und in diesem wird durch Zuführung hoher Temperaturen die chemische Reaktion durchgeführt. Nach Beendigung der Temperaturbehandlung (üblicherweise

wenige Tage) wird die Glasampulle mechanisch zerstört, sodass die Metallampulle wieder frei liegt. Die Schweißnaht kann anschließend mit einer Zange geöffnet werden, um an das Reaktionsprodukt zu gelangen. Wenn während der Reaktion eine Schmelze vorgelegen hat, so ist das Gemisch oft in die Ampulle eingebakken, kann aber teilweise mechanisch abgelöst werden. Bei Anwesenheit einer wasserlöslichen Verbindung lässt sich das Gemenge auch mit Wasser auswaschen. Um wasserlösliche Komponenten zu entfernen, wird das Gemenge in ein Filterpapier gegeben und mit demineralisiertem Wasser gewaschen. Um das wasserunlösliche Produkt anschließend zu trocknen, wird mit Ethanol nachgespült und anschließend Diethylether zugegeben, der innerhalb weniger Minuten verdampft und ein trockenes Pulver zurücklässt. Das gesamte Vorgehen der klassischen Festkörpersynthese ist schematisch in Abbildung 2.1 zu sehen. Für Synthesen bei Temperaturen oberhalb von $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Limit der Muffelöfen) kann ein Hochfrequenzofen verwendet werden. Die so erhaltene Probe kann anschließend unter dem Lichtmikroskop untersucht werden und für weitere Charakterisierungsexperimente, wie z.B. Einkristallröntgenbeugung, Ramanspektroskopie oder Mikrosondenmessungen, präpariert werden.

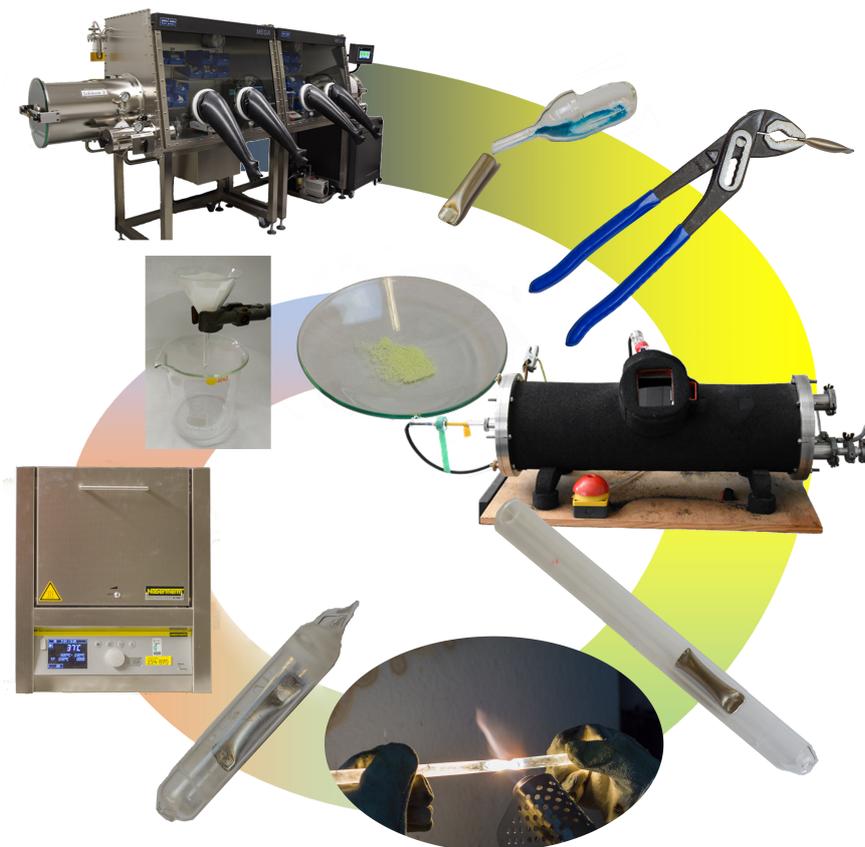


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer klassisch festkörperchemischen Synthese.

2.2 Hydrothermale Synthese in Autoklaven

Die klassisch festkörperchemische Synthese verläuft meist bei sehr hohen Temperaturen und ist dadurch mit einem großen Energieaufwand verbunden. Manche Verbindungen können stattdessen aber auch in wässriger Lösung synthetisiert werden. Falls die Zielverbindung in Wasser schwer löslich ist, kann sie durch geeignete Wahl der Edukte aus wässriger Lösung durch eine Fällungsreaktion dargestellt werden. Dies führt aber teilweise zu schlecht kristallinen Produkten. Um die Kristallisation zu verbessern, wäre die Methode der Gelkristallisation anwendbar. In dieser werden die Anionen (oder Kationen) in einer wässrigen Lösung zusammen mit einem Gelierungsmittel (z.B. Agar-Agar) gekocht und nach dem Abkühlen mit einer zweiten Gel-Schicht, die das Kation (oder Anion) enthält, überschichtet. Durch die verlangsamte Diffusion soll ein besser kristallines Produkt an der Grenzfläche der Schichten entstehen. Diese Methode



Abbildung 2.2: In dieser Arbeit verwendete Teflon-Autoklaven sowie vereinfachtes Schema der Experimente darin.

wird in unterschiedlichen Arbeiten aus verschiedenen Jahrzehnten als erfolgreich beschrieben [37–40]. Eine andere Möglichkeit, die zu einer besseren Kristallisation aus wässriger Lösung führt, besteht darin, dass das zuvor gefällte schwerlösliche Produkt

in einem Teflon-Autoklaven bei Temperaturen bis zu 210 °C umkristallisiert wird. Autoklaven können teilweise auch verwendet werden, um aus mikrokristallinen Pulvern Einkristalle geeigneter Größe für SCXRD-Experimente zu erhalten. Die hierfür verwendete Teflon-Autoklaven haben ein Füllvolumen von 50 ml und werden zum Abdichten von einem Stahlmantel umgeben, verschraubt und in einen Trockenschrank mit Temperaturprogramm gebracht. Ein entsprechender Autoklav ist in Abbildung 2.2 gezeigt.

2.3 Verwendete Chemikalien

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind mit dem Hersteller und der von diesem angegebenen Reinheit in Tabelle 2.1 aufgelistet. Selbst hergestellte Edukte werden an den entsprechenden Stellen benannt. Die Synthese von $Y_2[SO_4]_3 \cdot 8H_2O$ und $Eu_2[SO_4]_3 \cdot 8H_2O$ wird in Kapitel 10 durch Gleichung 10.2 und einen entsprechendem Text beschrieben.

Tabelle 2.1: Verwendete Chemikalien mit Hersteller und Reinheit.

Substanz	Hersteller	Reinheit (in %)
Seltenerdmetalle:		
Yttrium, Y	ChemPur, Karlsruhe	99,9
Lanthan, La	ChemPur, Karlsruhe	99,9
Cer, Ce	ChemPur, Karlsruhe	99,9
Praseodym, Pr	ChemPur, Karlsruhe	99,9
Neodym, Nd	ChemPur, Karlsruhe	99,9
Samarium, Sm	ChemPur, Karlsruhe	99,9
Europium, Eu	ChemPur, Karlsruhe	99,9
Seltenerdmetalltrifluoride:		
Lanthantrifluorid, LaF_3	ChemPur, Karlsruhe	99,99
Certrifluorid, CeF_3	ChemPur, Karlsruhe	99,9
Praseodymtrifluorid, PrF_3	ChemPur, Karlsruhe	99,9
Neodymtrifluorid, NdF_3	ChemPur, Karlsruhe	99,9
Europiumtrifluorid, EuF_3	ChemPur, Karlsruhe	99,9
Holmiumtrifluorid, HoF_3	ChemPur, Karlsruhe	99,9
Erbiumtrifluorid, ErF_3	ChemPur, Karlsruhe	99,9
Thuliumtrifluorid, TmF_3	ChemPur, Karlsruhe	99,9
Ytterbiumtrifluorid, YbF_3	ChemPur, Karlsruhe	99,9
Lutetiumtrifluorid, LuF_3	ChemPur, Karlsruhe	99,9

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Tabelle 2.1 (Fortsetzung)

Substanz	Hersteller	Reinheit (in %)
Seltenerdmetallsesquioxide:		
Yttriumsesequioxid, Y_2O_3	ChemPur, Karlsruhe	99,9
Lanthansesequioxid, La_2O_3	ChemPur, Karlsruhe	99,99
Europiumsesequioxid, Eu_2O_3	ChemPur, Karlsruhe	99,9
Weitere Metallfluoride:		
Blei(II)-Fluorid, PbF_2	Alfa Aesar, Karlsruhe	99,997
Calciumfluorid, CaF_2	Alfa Aesar, Karlsruhe	99,9
Chalkogene:		
Schwefel, S	Johnson Matthey, London	puratronic
Selen, Se	Retorte, Röthenbach an der Pegnitz	99,5
Alkali- und Erdalkalimetallhalogenide:		
Lithiumchlorid, LiCl	ChemPur, Karlsruhe	99,9
Natriumchlorid, NaCl	ChemPur, Karlsruhe	99,96
Kaliumchlorid, KCl	ChemPur, Karlsruhe	99,9
Cäsiumiodid, CsI	ChemPur, Karlsruhe	99,9
Calciumfluorid, CaF_2	ChemPur, Karlsruhe	99,9
Carbonate:		
Lithiumcarbonat, $Li_2[CO_3]$	Serva, Heidelberg	p. a.
Natriumcarbonat, $Na_2[CO_3]$	Merck, Darmstadt	99,5
Kaliumcarbonat, $K_2[CO_3]$	Merck, Darmstadt	99,5
Sulfate:		
Natriumsulfat, $Na_2[SO_4]$	Alfa Aesar, Karlsruhe	99,9
Yttriumsulfat-Octahydrat, $Y_2[SO_4]_3 \cdot 8 H_2O$		selbst hergestellt
Europiumsulfat-Octahydrat, $Eu_2[SO_4]_3 \cdot 8 H_2O$		selbst hergestellt
Säuren:		
Schwefelsäure (96 %), H_2SO_4	Riedel-de Haën, Seelze	99
Salpetersäure (65 %), HNO_3	Merck, Darmstadt	p. a.

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Tabelle 2.1 (Fortsetzung)

Substanz	Hersteller	Reinheit (in %)
Flusssäure (40 %), HF	Riedel-de Haën, Seelze	p. a.
Lösemittel:		
Ethanol, C ₂ H ₅ OH	Merck, Darmstadt	p.a.
Diethylether, C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	Merck, Darmstadt	p.a.

2.4 Röntgendiffraktometrie

Die vermutlich meistverwendete Methode in der Festkörperchemie zur Charakterisierung neuer Verbindungen ist die Röntgendiffraktometrie. Über die Diffraktion von Röntgenstrahlung am Kristallgitter, das die Atome in kristallinen Festkörpern bilden, kann auf die Kristallstruktur zurückgeschlossen werden. Abhängig von der Kristallgröße stellt die Pulverdiffraktion (PXR) oder die Einkristalldiffraktion (SCXRD) die Methode der Wahl dar, wobei die Lösung von unbekanntem Strukturen aus Einkristallbeugungsdaten meist einfacher ist. Als Vorteil der Pulverdiffraktion gilt hingegen, dass nicht nur ein einzelner Kristall betrachtet wird, sondern der Mittelwert über einen größeren Anteil der Probe. Um Röntgenbeugungsexperimente zu verstehen, wird hier zuerst kurz auf den Aufbau von Kristallen eingegangen. Kristalle sind dreidimensional periodisch aus sich wiederholenden Baueinheiten aufgebaut. Die kleinste Einheit, in der alle sich wiederholenden Baueinheiten sowie alle Symmetrieelemente vorhanden sind, wird Elementarzelle genannt. Die Kantenlängen und Winkel dieser Elementarzellen werden Gitterkonstanten genannt und haben bei anorganischen Salzen, wie sie in dieser Arbeit vorkommen, Werte von etwa 300 bis 5000 pm. In Kristallstrukturen von Proteinen können diese allerdings mehr als 10000 pm betragen. Die Lagen der Atome innerhalb einer Elementarzelle werden über Lageparameter mit einem x/a -, y/b - und z/c -Parameter angegeben. Allerdings sind üblicherweise nicht alle Lagen eines jeden Atoms innerhalb der Zelle relevant, sondern nur die, der symmetrieunabhängigen Atome. Üblicherweise wählt man die Platzhalteratome so aus, dass sie in der sogenannten asymmetrischen Einheit einer Raumgruppe liegen. Über Symmetrieelemente, die durch den Raumgruppentyp (es gibt 230 verschiedene Raumgruppen) einer jeden Kristallstruktur gegeben sind, kann aus den Lagen der symmetrieunabhängigen Atome auf die anderen Atome innerhalb der Elementarzelle geschlossen werden. Durch die Elementarzelle können schematisch Ebenen (= Netzebenen) gelegt werden, auf denen die Atome liegen. Trifft ein Röntgenstrahl auf einen Kristall, so wird zwar ein Großteil davon den Kristall ohne abgelenkt zu werden durchqueren, jedoch wird auch ein gewisser Anteil davon

gebeugt. Die Beugung der Röntgenstrahlen erfolgt an den Untergittern der Atome und findet statt, weil die Wellenlängen von Röntgenstrahlen in der selben Größenordnung liegen wie die Atomabstände im Kristall. Um dies einfacher verstehen zu können, wird die Röntgenbeugung wie eine Reflexion von elektromagnetischer Strahlung an Netzebenen beschrieben. Abhängig von der Netzebene, an der die Röntgenstrahlung gebeugt wird, legt diese einen individuellen Weg zurück. Dementsprechend können sich diese Röntgenstrahlen bei entsprechender Phasenverschiebung addieren oder auslöschen. Man spricht von konstruktiver oder destruktiver Interferenz. Um eine konstruktive Interferenz zu erhalten, muss das Bragg'sche Gesetz (Gleichung 2.1) [41] erfüllt werden. Dieser Sachverhalt wird ebenfalls in Abbildung 2.3 graphisch dargestellt.

$$2 d \sin \Theta = n \lambda \quad (2.1)$$

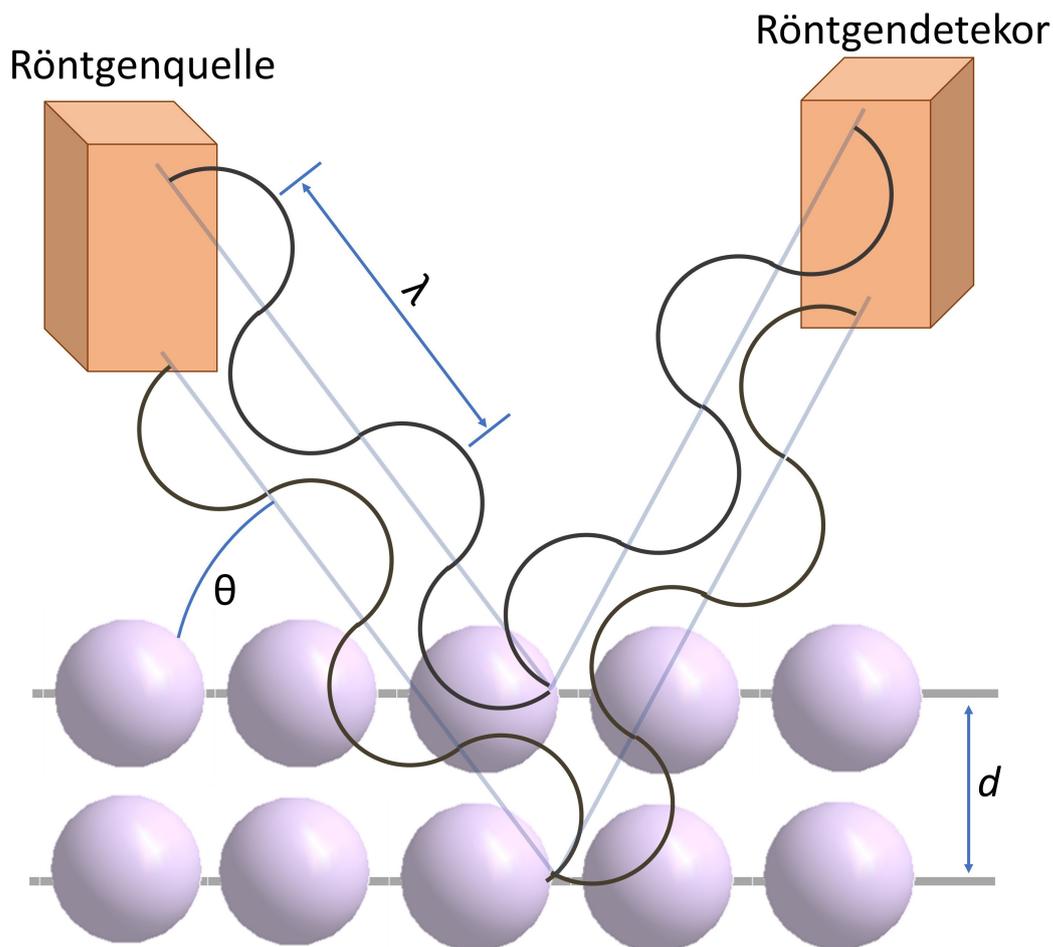


Abbildung 2.3: Graphische Veranschaulichung der Bragg'schen Gleichung mit Netzebenenabstand d , Beugungswinkel θ und Wellenlänge λ .

In Abhängigkeit von der Wellenlänge der Röntgenstrahlung und dem Beugungswinkel wird ein sogenanntes Beugungsbild erhalten. Darüber können Rückschlüsse auf die Elementarzelle des zu untersuchenden Kristalls gemacht werden. Über die Intensitäten der einzelnen Reflexe lässt sich eine Elektronendichtekarte berechnen. Schwerere Atome mit mehr Elektronen erzeugen entsprechend höhere Intensitäten als elektronenärmere Atome. Fluorid- und Oxidationen haben beispielsweise gleich viele Elektronen, weshalb sie nur schwer oder gar nicht über Röntgenbeugung unterschieden werden können. Diese können aber beispielsweise über Bond-Valence-Rechnungen (Kapitel 2.11.2) meist stimmig zugeordnet werden. Nach der Bestimmung der Elektronendichtekarte kann ein Strukturmodell erstellt werden und die daraus berechneten Reflexe mit den real gemessenen verglichen werden. Je besser die Übereinstimmung, desto besser ist das Strukturmodell. Hierfür werden üblicherweise verschiedene Gütefaktoren angegeben [42–44].

2.5 Elektronenstrahlmikrosondenanalytik

Die Elektronenstrahlmikrosonde kann verwendet werden, um einerseits elektronenmikroskopische Bilder von Proben aufzunehmen, aber auch, um die elementare Zusammensetzung von Einkristallen und Pulverproben zu ermitteln. Bei der Bildaufnahme gibt es unterschiedliche Methoden, die unterschiedliche Bilder liefern. Auch die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung kann über zwei Arten erfolgen. Jedoch haben alle analytischen Methoden, die durch die Elektronenstrahlmikrosonde gemacht werden können, eine Gemeinsamkeit: Die Probe wird mit einem fein fokussierten Elektronenstrahl bestrahlt. Eine Probe, die auf einem klebenden und elektrisch leitfähigen Probenträger aufgebracht wurde, muss in einem ersten Schritt mit Gold besputtert oder mit Kohlenstoff bedampft werden, um leitfähig zu sein. Anschließend kommt der Probenträger in die Kammer der Elektronenstrahlmikrosonde, wo er sich in einem Vakuum mit 10^{-4} Pa Restdruck befindet. Dort wird die Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl bestrahlt, wobei der Strahl nur wenige μm breit ist. Die angelegte Spannung beträgt zwischen 10 und 20 kV bei einer Stromstärke von 5 bis 20 nA. Trifft der Elektronenstrahl auf die Oberfläche der Probe, so treten mehrere Effekte auf. Zum einen wird für jedes Element seine charakteristische Röntgenstrahlung frei. Diese kann mit einem energiedispersiven Detektor erfasst werden. Die Auftragung von der damit erfassten Intensität gegen die Spannung nennt sich energiedispersive Spektroskopie und wird mit EDS (aber auch EDX oder EDXS) abgekürzt. Sofern mit Kohlenstoff bedampft wurde, kann bei etwa 0,2 keV eine dementsprechende Bande gemessen werden. Die Peaks sind aber teilweise bis zu 0,3 keV breit, weshalb eine eindeutige Zuordnung und Quantifizierung nicht immer möglich ist. Zur Überprüfung des Vorhandenseins bestimmter Elemente oder der Bestätigung ihrer Abwesenheit ist diese Methode je-

doch gut geeignet. Die $K\alpha$ -Linie von Fluor und die $K\alpha$ -Linie von Sauerstoff liegen beide bei etwa 0,5 keV und zeigen somit Überlappung. Entsprechend können beide Elemente nebeneinander oft nicht gut bestimmt werden, eine Schulter weist jedoch auf Anwesenheit der jeweils anderen Komponente hin. Bei Einkristallen mit einer glatten Oberfläche, die parallel zum Probenträger liegen muss, kann mittels wellenlängendispersiver Spektroskopie (WDS, WDX oder WDXS) die elementare Zusammensetzung genauer bestimmt werden. Die entstehende charakteristische Röntgenstrahlung wird nach Bragg-Bedingungen (Gleichung 2.1) an einem im Detektorsystem befindlichen Einkristall gebeugt und anschließend detektiert. Dadurch ist eine sehr viel bessere Auflösung möglich. In manchen Fällen kann durch Bestrahlung mit einem Elektronenstrahl Lumineszenz auftreten. Diese lässt sich mittels eines Kathodenlumineszenzdetektors ermitteln. Ebenso können an manchen Geräten die Elektronen gemessen werden, die durch die Probe durch gehen (TEM = Transmissionselektronenmikroskopie). Der Kontrast hängt hierbei von der Probendicke und der Elektronenzahl der Elemente ab. Durchaus häufiger ist es allerdings, sekundär erzeugte Elektronen zu detektieren (SEM = Sekundärelektronenmikroskopie). Sekundärelektronen entstehen, wenn ein Elektron des Primärstrahls mit einem Elektron der Probe kollidiert und einen Teil seines Impulses darauf überträgt. Die dadurch freigesetzten Sekundärelektronen sind entsprechend energieärmer. Bei schwereren Elementen entstehen mehr sekundäre Elektronen, weshalb Bereiche im Kristall, in denen viele Domänen mit schweren Elementen vorhanden sind, heller erscheinen. Für Untersuchungen der Oberfläche können zudem die rückgesetreuten Elektronen (BSE = für engl. Back Scattered Electrons) verwendet werden. Bei Oberflächen parallel zum Probenhalter erscheint das Bild heller und bei Einkerbungen dunkler. Mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde können Kristalle mit einer Größe im Mikrometerbereich sichtbar gemacht werden. Mit Hilfe eines modernen TEM- (= Transmissionselektronenmikroskop) oder AFM-Systems (= Rasterkraftmikroskop) hingegen können sogar Bilder mit einer Auflösung in fast atomarer Ebene angefertigt werden [45–47].

2.6 Schwingungsspektroskopie

Zur Bestimmung des ortsabhängigen atomaren Aufbaus und der Lage der einzelnen Atome oder Ionen in kristallinen Materialien ist die Röntgenbeugung die wohl wichtigste Methode. Doch durch diese Beugungsmethode können beispielsweise keine Fluorid- von Oxidationen unterschieden werden, da diese die selbe Elektronenzahl und einen sehr ähnlichen Radius haben. In vielen Fällen kann über die lokale Umgebung oder durch Bond-Valence-Rechnungen [48] (siehe Kapitel 2.11.2) das Fluorid- und das Oxidation zugeordnet werden. Auch auf Grund der Ladungsneutralität einer Verbindung kann in vielen Fällen darauf geschlossen werden, ob ein Fluorid- oder ein Oxidation vorhanden

ist. Wenn allerdings durch die Synthesebedingungen auch die Möglichkeit des Einbaus von Hydroxidationen besteht, kann eine Zuordnung von Hydroxid oder Fluorid im Kristall nicht mehr über einen Ladungsausgleich erfolgen, da $[\text{OH}]^-$ und F^- beide mit einer Ladung von -1 vorliegen. In diesem Fall ist die Schwingungsspektroskopie eine schnelle und zuverlässige Methode, die angewendet werden kann. Über die Schwingungsspektroskopie können nämlich molekulare Einheiten, wie $[\text{OH}]^-$, H_2O oder $[\text{SO}_4]^{2-}$, gut identifiziert werden. Neben kleinen Molekülen lassen sich aber auch Gitterschwingungen messen und mit analogen Verbindungen vergleichen. In der klassischen anorganischen Festkörperchemie spielt die Schwingungsspektroskopie trotzdem eine eher untergeordnete Rolle, da meist keine kleinen Moleküle oder Ionen in die Struktur eingebaut sind und die Kenntnis über Gitterschwingungen zur Strukturlösung nicht erforderlich ist. Allerdings kann diese Methode in der organischen Chemie auch verwendet werden, um funktionelle Gruppen oder Doppel- und Dreifachbindungen in Molekülen zu bestimmen.

Die hier verwendeten schwingungsspektroskopischen Methoden bestanden aus der Infrarot- und der *Raman*-Spektroskopie. In der IR-Spektroskopie wird die Transmission von infraroter Strahlung durch die Probe oder die Reflexion an einem ATR-Kristall (ATR = engl. Attenuated Total Reflection = abgeschwächte Totalreflexion) gemessen. Die Wellenlänge infraroter Strahlung des mittleren Infrarotbereichs liegt im Intervall von $25 - 2,5 \mu\text{m}$, was einem Wellenzahlenbereich von $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ entspricht. In der *Raman*-Spektroskopie wird die Probe mit rotem LASER-Licht ($\lambda = 780 \text{ nm}$) (LASER = engl. Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) bestrahlt und die Intensität der rückgestreuten Strahlung in einem festen Winkel wellenlängen- bzw. wellenzahlenabhängig gemessen. Durch die von der Probe aufgenommene Energie aus dem LASER-Licht, kann ein Elektron eines Atoms, Ions oder auch Moleküls angeregt werden. Kehrt dies zeitnah wieder in den Grundzustand zurück, hat das abgegebene Photon die selbe Energie wie das anregende Photon. Dieser Vorgang wird Rayleigh-Streuung genannt. Werden durch einen Teil der aufgenommenen Energie Molekül- oder Gitterschwingungen angeregt, so hat das verbleibende Streulicht eine geringere Energie. Dieser Effekt wird *Stokes-Raman*-Effekt genannt. Wird ein bereits angeregtes Molekül getroffen, dann kann dieses auch in einen energetisch niedrigeren Zustand zurückfallen, wodurch das gestreute Licht eine höhere Energie hat als das eingestrahlte (*anti-Stokes-Raman*-Effekt).

Eine Molekülschwingung gilt als IR-aktiv, wenn bei der Schwingung das Dipolmoment geändert wird. Wenn die Polarisierbarkeit eines Moleküls geändert wird, so ist eine Schwingung Raman-aktiv. Jede denkbar mögliche Schwingung ist entweder IR-aktiv oder *Raman*-aktiv oder beides. Allerdings bilden Moleküle mit einem Inversionszentrum eine Ausnahme. In diesem Fall gibt es keine Schwingung, die IR- und gleichzeitig *Raman*-aktiv ist und umgekehrt (Alternativverbot) [49–51].

2.7 Diffuse Reflexionsspektroskopie

Neben der Schwingungsspektroskopie (IR und *Raman*) ist die Diffuse Reflexionsspektroskopie (DRS) eine weitere optische Methode, die in dieser Arbeit verwendet wurde. Die Probe wird mit Licht ($\lambda = 200 - 2000$ nm) bestrahlt und die Intensität des diffus reflektierten Lichts wird gemessen. Über entsprechende Messgeometrien ist sicher zu stellen, dass keine Totalreflexion detektiert wird. Um einen Wert für 100 % Reflexion zu erhalten, wurde in dieser Arbeit Ba[SO₄] als Weißstandard verwendet. Um aus dem entstehenden charakteristischen Reflexionsspektrum einer Probe den Vergleich zu einem entsprechenden Absorptionsspektrum zu erhalten, wird die *Kubelka-Munk*-Funktion [52] angewendet, gemäß

$$f(R) = \frac{k}{s} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (2.2)$$

mit k für den molaren Absorptionskoeffizienten, s für den Streufaktor und R für die relative Reflexion. Die *Kubelka-Munk*-Funktion gilt für diffuse Streuung, die dann auftritt, wenn die Partikel isotrop verteilt sind und die Wellenlänge des Lichts um ein Vielfaches kleiner ist, als die Schichtdicke der Probe und diese nach Möglichkeit eine raue Oberfläche hat. Bei der Auftragung der *Kubelka-Munk*-Funktion gegen die Energie (oder Wellenlänge) des Lichts sind üblicherweise die typischen f-f-Übergänge der Lanthanoiden zu erkennen [53, 54]. Außerdem kann die optische Bandlücke einer Substanz über diese Methode bestimmt werden. Hierfür wird eine Gerade an den Untergrund angelegt und an die Steigung, die zur ersten breiten Bande gehört. Der Schnittpunkt beider Geraden stellt die optische Bandlücke dar [55, 56]. Bandlücken können nicht nur über die optische Spektroskopie oder Messung der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt, sondern auch über quantenchemische Methoden berechnet werden. Darauf wird in Kapitel 2.11.1 eingegangen.

2.8 Lumineszenzspektroskopie

Die lumineszenzspektroskopischen Untersuchungen in dieser Arbeit zum Thema LaFO (Kapitel 4) wurden von Dr. Joanna Cybinska und Maria Zdończyk im Arbeitskreis von Prof. Dr. Eugeniusz Zych an der University of Wrocław durchgeführt. Die Eu³⁺-dotierten Verbindungen von NaY[SO₄]₂ · H₂O und NaY[SO₄]₂ (Kapitel 10) wurden an der FH Münster von Dr. David Enseling und Prof. Dr. Thomas Jüstel untersucht.

Manche Substanzen leuchten im sichtbaren Spektralbereich, wenn sie mit ultravioletter Strahlung angestrahlt werden. Mit Eu³⁺-dotierte farblose Substanzen zeigen beispielsweise eine rote Lumineszenz und mit Tb³⁺-dotierte farblose Proben eine grüne. Mit

Hilfe der Lumineszenzspektroskopie können diese Phänomene untersucht werden. Wird von einer Substanz Licht absorbiert, so werden Elektronen vom Grundzustand (oder einem niedrigeren angeregten Zustand) in einen höheren angeregten Zustand angehoben. Durch Schwingungsrelaxation kann das angeregte Elektron in einen niedrigeren angeregten Zustand übergehen und von dort wieder in den Grundzustand zurück fallen. Hat die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Zuständen die Energie von farbigem Licht, so luminesziert die Probe mit der entsprechenden Farbe. Jedoch besitzt nicht jedes Kation einen angeregten Zustand mit einem Energieunterschied zum Grundzustand, der einer sichtbaren Farbe entspricht. Das Eu^{3+} -Kation hingegen verfügt über einen solchen Energieunterschied, weshalb Eu^{3+} -dotierte Proben potentiell als Leuchtstoffe geeignet sein und somit auch Anwendung finden können [13, 14]. Ein Anregungsspektrum wird gemessen, um zu sehen bei welcher Anregungswellenlänge der Leuchtstoff am effektivsten luminesziert. Hierfür wird die Anregungswellenlänge geändert und die Intensität des von der Probe ausgehenden Lichtes gemessen. Bei Eu^{3+} -dotierten Proben wird vom Grundzustand ${}^7\text{F}_0$ in unterschiedliche Zustände angeregt. Durch strahlungslose Übergänge werden die Elektronen in ${}^5\text{D}_J$ -Zustände ($J = 0 - 3$) relaxiert, von wo dann die eigentliche Emission stattfindet. Üblicherweise wird nur der Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ mit $J = 0 - 4$ untersucht. Sind die ${}^5\text{D}_J$ -Zustände mit $J = 1 - 3$ in hohem Maße besetzt, so zeigen diese ebenfalls Banden. Durch eine gepulste Anregung mit anschließender Emissionsmessung, nachdem die höher angeregten Zustände abgeregt sind, kann spezifisch ein Übergang aus dem ${}^5\text{D}_0$ -Zustand betrachtet werden [57]. Theoretisch können die Übergänge ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ für $J = 0 - 6$ untersucht werden, jedoch liegen die Übergänge nach ${}^7\text{F}_5$ und ${}^7\text{F}_6$ außerhalb des Messbereichs der meisten Geräte. Welche Energielevel der $4f^n$ -Konfiguration der dreiwertigen Lanthanoide existieren, kann dem *Dieke*-Diagramm aus [58] entnommen werden. Oft sind mehr als nur eine Bande für die Übergänge ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ zu sehen, was durch Aufspaltung in Unterniveaus zurückzuführen ist [57]. Die Anzahl der Unterniveaus hängt von der Punktsymmetrie des Eu^{3+} -Kations ab. Der Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ hat üblicherweise nur eine Bande (sofern dieser überhaupt vorhanden ist), der Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ zeigt hingegen drei Banden in der monoklinen Symmetrieklasse, aber nur eine in der kubischen [57]. Entsprechend kann über die Lumineszenzspektroskopie auf die lokale Umgebung der Seltenerdmetall-Lage geschlossen werden. Die Halbwertsbreite der Banden sinkt mit sinkender Temperatur, wodurch es bei höheren Temperaturen zu Überlagerungen kommen kann und Symmetriebetrachtungen eher bei tiefen Temperaturen angestellt werden sollten.

2.9 Thermische Analyse

Mit Hilfe der thermischen Analyse können Phasenumwandlungen und Zersetzungen von Proben beobachtet werden. In der hier vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich die Thermogravimetrie (TG) verschiedener Stoffe betrachtet, um eine Abspaltung flüchtiger Gase, wie etwa CO_2 oder H_2O , zu detektieren und zu quantifizieren. Hierfür wurden im Gerät (STA-499 C Jupiter, Fa. Netzsch) zwei Tiegel aus Korund platziert. Der eine Tiegel dient leer als Referenz und der zweite Tiegel enthält die pulverförmige Probe mit einer Masse von 10 – 30 mg. Beim Aufheizen mit konstanter Heizrate wurde die Masse der Probe kontinuierlich gemessen, um diese später gegen die Temperatur auftragen zu können. Der gesamte Prozess kann unter verschiedenen Gasatmosphären stattfinden. In dieser Arbeit wurde aber zur thermischen Analyse ausschließlich eine Argon-Atmosphäre verwendet. Je nach Vorgeschichte der Probe sollte diese zuvor im Trockenschrank oder durch Waschen mit Diethylether getrocknet werden, sodass der Masseverlust während der Messung auf die Eigenschaften der Probe zurückgeführt werden kann und nicht vom Verdampfen des an der Probenoberfläche anhaftendem Wassers herführt.

2.10 NMR-Spektroskopie

Die in dieser Arbeit gemessenen NMR-Spektren wurden an einem NMR-Spektrometer vom Typ AVANCE III 400WB der Firma Bruker-Biospin von Dr. Michael Dyballa (Institut für Technische Chemie, Universität Stuttgart) aufgenommen.

In der Organischen Chemie ist die NMR-Spektroskopie auf Basis der kernmagnetischen Resonanz (NMR = engl. Nuclear Magnetic Resonance) eine der meistverwendeten Analysemethoden, so wie etwa in der Festkörperchemie die Röntgenbeugung. Üblicherweise werden ^1H - oder ^{13}C -Spektren aufgenommen, jedoch sind dies nicht die einzigen Elemente, die mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersucht werden können. Jedes Element mit einem Kernspin $I \neq 0$ eignet sich für die NMR-Spektroskopie, da es ein magnetisches Moment besitzt. Kerne mit gerader Massen- und Ordnungszahl weisen dagegen kein magnetisches Moment auf ($I = 0$) und können so mittels dieser Methode nicht untersucht werden. Ohne Vorliegen eines äußeren Magnetfeldes sind die Zustände (α und β) in einem Atomkern mit einem Spin von $I = 1/2$, wie etwa der ^{19}F -Kern, energiegleich und folglich auch zu gleichen Anteilen besetzt. Durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes ändern sich die Energien dieser beiden Zustände und es findet eine Energieaufspaltung (*Zeeman-Aufspaltung*) abhängig von der Stärke des äußeren Magnetfeldes statt. Der Zustand mit geringerer Energie wird dementsprechend etwas häufiger besetzt. Die Verhältnisse der Kerne im α - und β -Zustand folgen den Gesetzmäßigkeiten der

Boltzmann-Verteilung. Folglich ist der Besetzungsunterschied sehr gering, kann aber durch ein stärkeres Magnetfeld B erhöht werden. Der Übergang vom α - zum β -Zustand wird mittels Radiofrequenzen erzeugt. Im eigentlichen NMR-Experiment befindet sich die Probe in einem Zirconiumdioxid-Rotor mit 4 mm Durchmesser, der während der Messung rotiert. Diese Kapillare wird einem Magnetfeld ausgesetzt und mit einem Hochfrequenzimpuls in x -Richtung bestrahlt. Dadurch präzidieren die Vektoren des Kernspins der zu untersuchenden Kerne um die z -Achse und entlang der y -Achse wird die Relaxation dieser Präzession gemessen. Die Rotation um die z -Achse hängt nicht nur vom äußeren Magnetfeld ab, sondern auch von lokalen Magnetfeldern der chemischen Umgebung. Durch eine *Fourier*-Transformation des detektierten zeitabhängigen Signals wird ein Frequenzwert ν berechnet. Als Ergebnis der Messung wird die chemische Verschiebung gegen deren Intensität aufgetragen [49, 59, 60]. Daraus können wertvolle Rückschlüsse auf die chemische Umgebung der betrachteten Atomkerne gezogen werden.

2.11 Theoretische Methoden

2.11.1 Quantenchemische Methoden

Die quantenchemische Berechnungen für das System von LaFSe (Kapitel 6) wurden von Dr. Dejan Zagorac und Dr. Jelena Zagorac (Center of Excellence "CEXTREME LAB", University of Belgrade Department of Materials Science, Serbien), sowie Herrn Prof. Dr. J. Christian Schön (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart) durchgeführt.

Die Vorhersage von Kristallstrukturen auf atomarer Ebene ist zwar noch immer ein große Herausforderung, aber mit heutigen Computern durchaus möglich [61–63]. Im Folgenden werden einige Grundlagen dazu erklärt. Die globale Suche nach möglichen Strukturen auf der Energiepotentialfläche kann genutzt werden, um beispielsweise neue Strukturen vorauszusagen, die experimentell noch nicht gefunden wurden, da diese metastabil sein könnten. Aus physikalischer Sicht kann so eine Energiepotentialfläche als Übersicht aller denkbaren Konfigurationen mit den zugehörigen Energien verstanden werden. Auf der Energiepotentialfläche gibt es lokale Minima der Energie, die stabile Strukturen repräsentieren und von Energiebarrieren getrennt sind. Als Grundlage der quantenchemischen Methoden dient die *Schrödinger*-Gleichung (Gleichung 2.3) [64], die je nach Fragestellung und verwendeten Funktionalen beliebig viele Terme in der Wellenfunktion ψ enthalten kann. Hierbei steht H für den *Hamilton*-Operator und E für die Energie des Systems.

$$H \psi = E \psi \tag{2.3}$$

Die *Schrödinger*-Gleichung [64] kann mit unterschiedlichen Methoden modelliert werden. Hierbei sind die *Hartree-Fock*- [65–67] und die Dichtefunktionaltheorie (DFT) [67, 68] zu nennen. Die *Hartree-Fock*-Methode dient als Basis der Molekülorbitaltheorie zur Berechnung von Grundzustandsenergien. In der *Hartree-Fock*-Theorie wird das molekulare System mit einem Set angenäherter Eielektronenwellenfunktionen (Spinorbitale) beschrieben, in der Dichtefunktionaltheorie ist die Energie ein Funktional der Elektronendichte. Die Qualität des Ergebnisses aus quantenchemischen Methoden hängt stark vom verwendeten Basissatz ab. Für diese Arbeit wurden LDA-PZ [69], GGA-PBE [70], HSE06 [71] und B3LYP [72] verwendet, um die über globale Optimierungen auf der Energiepotentialfläche mit SFND [73] und RGS42 [74] erhaltenen Strukturen lokal zu optimieren. Dies bedeutet, dass die Position der Atome und die Zellparameter von Zyklus zu Zyklus so lange leicht verändert werden, bis die berechnete Energie ein Minimum erreicht. Haben Geometrieoptimierung und Energieminimierung schließlich konvergiert, werden die Koordinaten, Zell- und Lageparameter der so gefundenen Geometrie ausgegeben.

Anschließend konnten außerdem rechnerisch auch Bandlücken bestimmt werden. Dabei ist zu beachten, dass es Unterschiede zwischen mit DFT berechneter, optischer und fundamentaler Bandlücke gibt [75, 76]. Während die *Kohn-Sham*-Bandlücke (= Bandlücke mittels DFT) den Unterschied zwischen HOMO (= höchstes besetztes Orbital) und LUMO (= niedrigstes unbesetztes Orbital) betrachtet, ist die fundamentale Bandlücke als Energiedifferenz zwischen Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität definiert. Je besser der verwendete Basissatz passt und je genauer dadurch die Orbitale beschrieben werden, desto exakter kann die Bandlücke berechnet werden. Liegt das Minimum des Leitungsbandes direkt über dem Maximum des Valenzbandes, so spricht man von einem direkten Übergang. Eine indirekte Bandlücke hat hingegen das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes an einem anderen Ort im k -Raum. Während sich die berechnete Bandlücke auf die elektronische Struktur bezieht, entspricht die optische Bandlücke mittels DRS (Kapitel 2.7) der Energie, die benötigt wird, um ein Elektron vom Valenz- in das Leitungsband anzuregen.

2.11.2 Bond-Valence-Rechnungen

Die Bond-Valence-Theorie bietet eine empirische Methode zur Berechnung der Valenz eines Ions auf einer *Wyckoff*-Lage in der Kristallstruktur. Über die Valenz können Zuordnungen von Atomen auf *Wyckoff*-Lagen innerhalb einer Struktur vermutet werden. Mit dieser Methode kann beispielsweise ermittelt werden, ob eine *Wyckoff*-Lage eher mit Fluor oder mit Sauerstoff besetzt ist, wenn isoelektronische F^- - und O^{2-} -Anionen vorliegen. *Brown* beschreibt diese Methode im Jahr 1978 als einfaches Strukturmodell für die Anorganische Chemie [77]. Nach Gleichung 2.4 kann die sogenannte Valenz V_i eines Atoms i berechnet werden.

$$V_i = \sum_j v_{ij} \quad \text{mit} \quad v_{ij} = \exp[(R_{ij} - d_{ij})/B] \quad (2.4)$$

Dabei stellt r'_0 eine empirisch bestimmte Bond-Valence-Konstante dar, die von den betrachteten Atomen abhängt. B ist eine Konstante, die auf den Wert $0,37 \text{ \AA}$ festgelegt wurde. r_{ij} repräsentiert den Abstand zwischen Atom i und Atom j in Ångström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). 1985 veröffentlichten *Brown* und *Altermatt* eine Arbeit, in der sie systematisch die ICSD ausgewertet haben, um Bond-Valence-Parameter zuverlässig berechnen zu können [78]. In der selben Zeitschrift und der selben Ausgabe vier Seiten davor veröffentlichten die selben Autoren ein Programm namens *Sindbad*, das automatisch nach chemischen Bindungen in Anorganischen Kristallstrukturen suchen soll [79]. In späteren Arbeiten lieferten verschiedene Autoren eine Vielzahl von modifizierten Parametern. In der vorliegenden Arbeit werden für Berechnungen der Bond-Valence-Summen die Parameter von *Brese* und *O'Keeffe* aus dem Jahre 1991 verwendet [48]. Mit über 330 Zitationen im Jahre 2022 und insgesamt fast 8000 Zitationen überhaupt zeigt diese Arbeit noch immer große Aktualität.

2.12 Verwendete Geräte und Programme

In Tabelle 2.2 sind die für diese Arbeit verwendeten Geräte aufgelistet. Messgeräte, die von Kooperationspartnern verwendet wurden, sind entsprechend gekennzeichnet.

Tabelle 2.2: Auflistung der verwendeten Geräte.

Gerät	Hersteller	Modell
Glovebox	GS Glovebox Systemtechnik	MEGA
Muffelöfen	Nabertherm Nabertherm	Controller P320 Controller B170
Trockenschrank für Autokla- ven	VWR	DRY-Line
Hochfrequenzofen	Linn High Therm	HTG-6000
Knallgasbrenner	Arnold-Gruppe	114/3 WS a
Erdgasbrenner	keine Angabe	
Lichtbogenschweißgerät	Eigenbau	
Stereopolarisationsmikroskop	Olympus	SZX-9
Mikroskop mit Kamera	Zeiss	Axioplan2
Einkristall-Röntgendiffrakto- meter	Bruker-Nonius	Kappa-CCD

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Tabelle 2.2: Verwendete Geräte (Fortsetzung).

Gerät	Hersteller	Modell
Pulver-Röntgendiffraktometer mit Detektoren PSD und IP-PSD	Stoe & Cie	STADI P
Einkristall-Röntgendiffraktometer	Stoe & Cie	StadiVari
Pulver-Röntgendiffraktometer	Rigaku	SmartLab
Elektronenstrahlmikrosonde	Cameca	SX100
UV-VIS-Photospektrometer	J&M	Tidas
Infrarot-Spektrometer	Thermo Scientific	NICOLET iS5
Raman-Spektrometer	Thermo Scientific	DXR SmartRaman
NMR-Spektrometer ¹	Bruker-Nonius	AVANCE III 400 WB
Fluoreszenz-Spektrometer ²	Edinburgh Instruments	FLS920
Fluoreszenz-Spektrometer ³	Edinburgh Instruments	FLS980
Thermische Analyse	Netzsch	STA-449-C
UV-Lampe	Desage Sarsted-Gruppe	MinUVIS

¹Institut für Technische Chemie, Universität Stuttgart ²Institut für Optische Technologien, Fachhochschule Münster ³Advanced Materials Synthesis Research Group am PORT (Polish Center For Technology Development) in Wrocław (Polen).

Die für diese Arbeit verwendeten Computerprogramme sind unter Angabe der verwendeten Funktionen in Tabelle 2.3 aufgelistet.

Tabelle 2.3: Auflistung der verwendeten Computerprogramme.

Programm	Funktion
STOE WinXPOW, Version 3.0.4 [80]	Erfassung, Auswertung und Simulation von Pulver-Röntgendiffraktogrammen
LANA 1.75.3.0 [80]	Raumgruppenbestimmung und Multi-Scan-Absorptionskorrektur
X-RED 32 1.31 [80]	Raumgruppenbestimmung und numerische Absorptionskorrektur
X-STEP 32 1.05f [80]	Arbeitsoberfläche für Windows zur Benutzung des Programmpakets SHELX-97

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

Tabelle 2.3: Verwendete Computerprogramme (Fortsetzung).

Programm	Funktion
SHELXS-97 [81]	Lösen und Verfeinern von Kristallstrukturen
SHELXS-2018 [82]	Lösen und Verfeinern von Kristallstrukturen
X-SHAPE 1.06 [83]	Berechnung eines Kristallhabitus für die numerische Absorptionskorrektur
HABITUS [84]	Numerische Absorptionskorrektur
WinPLOTTR (Full-prof) [85]	Programm zur <i>Rietveld</i> -Verfeinerung
TIDAS-DAQ [86]	Software für das DRS-Spektroskop
Omnic 9.2.98 [87]	Software für das IR-Spektrometer
Omnic 8.3 [87]	Software für das Raman-Spektrometer
NSS V3.1 [87]	Software der Mikrosonde für EDS-Messungen und deren Auswertung
Origin 8 [88]	Erstellung von xy-Diagrammen jeglicher Art
DIAMOND 4.6.3 [89]	Darstellung von Kristallstrukturen
TeXstudio 4.2.0 [90]	Graphische Oberfläche für \LaTeX unter Windows
MikTeX 2.9 [91]	Implementierung von \LaTeX und verwandten Programmen für Windows
Polynator [92]	Bestimmung von Koordinationspolyedern
G42+ code ¹	Kristallstrukturvorhersage mittels empirischem Potential
CRYSTAL17 ¹ [93, 94]	Elektronische Strukturberechnung auf ab initio-Level
Grace-5.1.25 ¹	Darstellen von Graphen und Kurvenanpassung

¹ Verwendet von Dejan Zagorac, Jelena Zagorac und J. Christian Schön im Bereich der quantenchemischen Methoden.

3 Synthese und Untersuchung von Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonaten $SEF[CO_3]$ im Bastnäsit-Typ

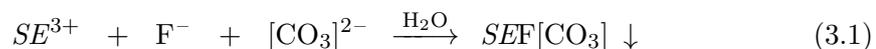
3.1 Einführung

Die Kristallstruktur des Minerals *Bastnäsit* $SEF[CO_3]$ wurde erstmals im Jahr 1930 von *Oftedal* in der Raumgruppe $P\bar{6}2m$ mit $a = 709,4$ und $c = 485,9$ pm für $Z = 3$ beschrieben [95]. Im Folgejahr wurde dies von *Oftedal* korrigiert und die Kristallstruktur von *Bastnäsit* in der Raumgruppe $P\bar{6}2c$ mit verdoppelter c -Achse und dem entsprechend auch doppelter Zahl von Formeleinheiten pro Elementarzelle gelöst [96]. Das Mineral *Bastnäsit* deckt mit einem Anteil von mehr als 50 % des weltweiten Bedarfs an Seltenerdmetallen ab [97]. Durch thermische Zersetzung der Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonate ($SEF[CO_3]$) entsteht unter Abspaltung von CO_2 das entsprechende Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxid ($SEFO$) mit einer molaren Zusammensetzung von 1:1:1. Über andere Methoden erzeugte Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxide, wie zum Beispiel durch Metathese des Seltenerdmetall(III)-Fluorids und -Oxids, können durch ungenaues Einwiegen der Edukte Fluoridoxide entstehen, die von der 1:1:1-Stöchiometrie abweichen. Entsprechend ist die Erforschung der Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonate ($SEF[CO_3]$) von Interesse. Vorgängerarbeiten von *Janka* [98], *Henning* [99] und *Lotter* [100] (alle im Arbeitskreis *Schleid*) beschäftigten sich schon früher mit der Synthese und Charakterisierung von Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonaten ($SEF[CO_3]$). *Janka* [98] versuchte, Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonate ($SEF[CO_3]$) durch Fällung einer wässrigen Seltenerdmetall(III)-Nitratlösung ($(SE[NO_3]_3 \cdot aq)$) durch Zugabe einer Natriumfluorid- (NaF) und einer Natriumcarbonat-Lösung ($Na_2[CO_3] \cdot aq$) (jeweils 1,3-facher Überschuss) zu synthetisieren. Allerdings wurde über diese Methode für den Lanthan-Vertreter ein wenig kristallines Pulver und für die kleineren Lanthanoide (ab Praseodym) nur noch amorphe Pulver erhalten. *Janka* untersuchte seine so erhaltenen wenig kristallinen oder gar röntgenamorphen Proben mit Hilfe der IR- und *Ramanspektroskopie*. Da in allen Verbindungen die charakteristische Banden der Carbonat-Anionen zu sehen waren, wurde angenommen, dass es sich um Fluoridoxocarbonate der entsprechenden Seltenerdmetalle handeln sollte. Allerdings ist diese Aussage bezüglich der Kristallstruktur ohne Röntgenstrukturanalyse nur eine Vermutung, da

auch andere Verbindungen mit Carbonat-Einheiten eine entsprechende Schwingung zeigen. *Lotter* wollte die Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonate, ähnlich wie *Janka*, ebenfalls aus wässriger Lösung synthetisieren, jedoch erhielt er auch keine kristallinen Produkte. *Henning* änderte die Vorgehensweise zur Synthese der Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonate und ging analog zu *Glaser* und *Meyer* [101] vor, indem er ein Gemenge der Seltenerdmetall(III)-Fluorid (*SEF*₃) mit Lithiumcarbonat (Li₂[CO₃]) in einer evakuierten Kieselglasampulle bei 450 °C umsetzte.

3.2 Synthese

In dieser Arbeit konnten kristalline Proben von Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonaten (*SEF*[CO₃]) mit *SE* = La, Pr, Nd, Sm und Eu über einen nasschemischen Synthesweg hergestellt werden. Im ersten Schritt wurden wenig kristalline bis amorphe Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonate ähnlich zur Methode von *Janka* [98] erhalten. Hierfür wurde zügig eine warme Lösung aus Kaliumfluorid (KF) und Kaliumcarbonat (K₂[CO₃]) in Wasser zu einer ebenfalls warmen wässrigen Lösung von Seltenerdmetall(III)-Nitrathydraten (*SE*[NO₃]₃ · 5 H₂O) gegeben, wodurch nach Gleichung 3.1 ein milchig-flockiger Niederschlag entstand (Abbildung 3.1).



Nach einiger Zeit sinkt der Niederschlag zu Boden und oberhalb bleibt eine klare Lösung zurück. Dies würde auch mit kalten Lösungen funktionieren, allerdings dauert in diesem Fall das Absinken des Niederschlags deutlich länger. Zur Reinigung des Niederschlags von löslichen Komponenten (K⁺, [NO₃]⁻, überschüssiges F⁻ und [CO₃]²⁻) wurde die geklärte Lösung vorsichtig abdekantiert und das Becherglas mit dem Niederschlag mit frischem demin. Wasser aufgefüllt. Nach erneutem Absinken des Niederschlags wurde dies mehrmals wiederholt. Anschließend kann der Feststoff im Trockenschrank bei 120 °C von anhaftendem Wasser befreit werden. Um das in diesem ersten Schritt erhaltene röntgenamorphe Pulver zu kristallisieren, wurden die Proben in einem Autoklaven bei 210 °C für 5 Tage umkristallisiert. Die nun erhaltenen Pulverproben zeigen bei PXRD-Experimenten scharfe Reflexe und eignen sich für *Rietveld*-Verfeinerung [85, 102].

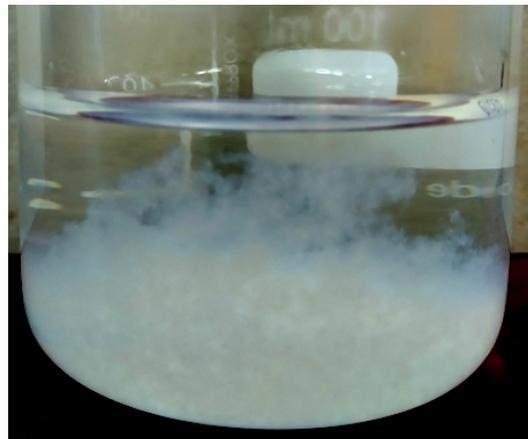


Abbildung 3.1: Milchig-flockiger Niederschlag von amorphem EuF[CO₃].

CeF[CO₃] kann über diese Methode nicht erhalten werden, da die Ce³⁺-Kationen unter entsprechenden Bedingungen zu Ce⁴⁺ oxidiert werden, was im Pulverröntgendiffraktogramm als CeO₂ nachgewiesen werden kann. Um CeF[CO₃] zu erhalten, kann nach der Methode von *Glaser* und *Meyer* [101], die auch von *Henning* [99] verwendet wurde, vorgegangen werden. Hierbei wird eine Mischung aus Cer(III)-Fluorid (CeF₃) und Lithiumcarbonat (Li₂[CO₃]) (Verhältnis: 1 zu 1,15) in einer Glasampulle bei 450 °C über Nacht getempert. Neben CeF[CO₃] entsteht hierbei nach Gleichung 3.2 Lithiumfluorid (LiF) als metathetisches Kopplungsprodukt, das zusammen mit dem überschüssigen Lithiumcarbonat (Li₂[CO₃]) mit demin. Wasser ausgewaschen werden kann.



Bei Versuchen kristalline Proben der Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonate mit kleineren Seltenerdmetallen (ab Gadolinium) zu erhalten, wurden auf diese Weise allerdings keine (kristallinen) Produkte mehr erhalten. Beispielhaft ist das gemessene Pulverröntgendiffraktogramm von EuF[CO₃] (Y_{obs}) nach der hydrothermalen Behandlung zusammen mit dem berechneten Diffraktogramm (Y_{cal}) nach der *Rietveld*-Verfeinerung [85, 102] und dem Differenzplot ($Y_{\text{obs}} - Y_{\text{cal}}$) sowie der Position der *Bragg*-Reflexe in Abbildung 3.2 gezeigt.

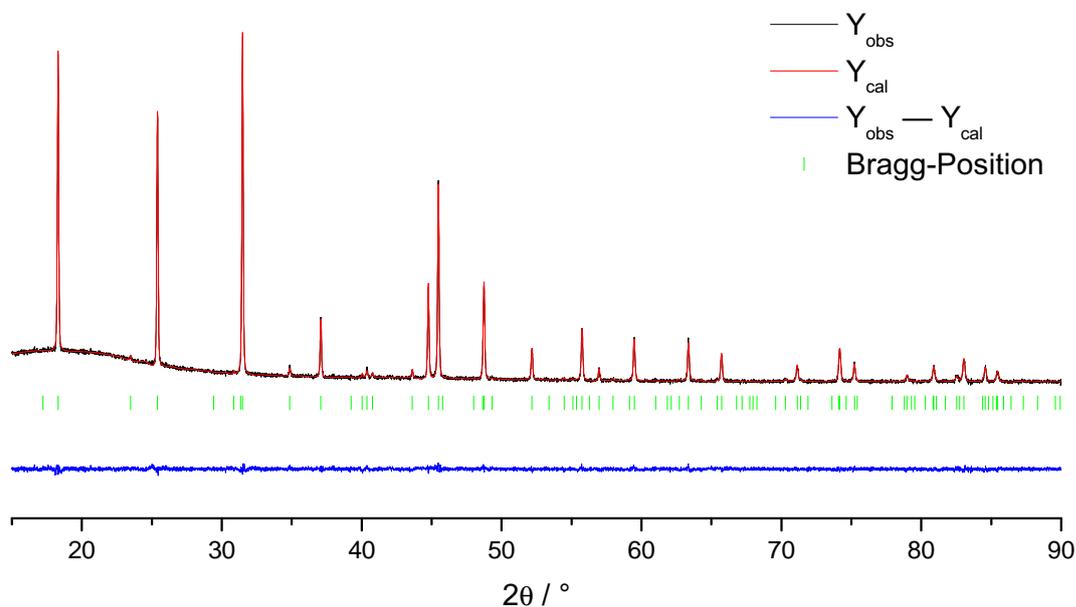


Abbildung 3.2: Graphische Darstellung der *Rietveld*-Verfeinerung von EuF[CO₃] im Bereich von 15 bis 90°. Verwendet wurde Cu-K_{α1}-Strahlung am STOE Stadi-P mit linearem PSD-Detektor in Transmissionsgeometrie.

3.3 Kristallographische Daten und Kristallstruktur- beschreibung

Die Kristallstruktur des Minerals *Bastnäsit* wurde von *Oftedal* in der Raumgruppe $P\bar{6}2c$ mit $a = 709,4$ pm, $c = 971,8$ pm und $Z = 6$ gelöst [96]. Die Zellparameter des synthetischen Lantan-*Bastnäsits* $\text{LaF}[\text{CO}_3]$ von *Glaser* und *Meyer* [101] sind mit $a = 717,3$ pm und $c = 982,3$ pm zwar größer, jedoch ist dies auch nicht ungewöhnlich, da im Mineral auch kleinere Seltenerdmetalle enthalten sind, die sich kontrahierend auf die Abmessungen der Elementarzelle auswirken. *Rowland II et al.* [103] geben die Zellparameter mit $a = 718,67(9)$ pm und $c = 983,28(9)$ pm und *Henning* [99] mit $a = 715,863(9)$ pm und $c = 980,020(2)$ pm an. Die kristallographische Daten der in dieser Arbeit synthetisierten Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonate (*SEF[CO₃]*) mit $SE = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$ und Eu vom *Bastnäsit*-Typ nach der *Rietveld*-Verfeinerung [85, 102] sind in Tabelle 3.1 und 3.2 zusammengestellt. Der Trend von kleiner werdenden Zellparametern entlang der Lanthanoidenkontraktion ist in Abbildung 3.3 gut zu erkennen.

Tabelle 3.1: Kristallographische Daten der Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonaten *SEF[CO₃]* mit $SE = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ im *Bastnäsit*-Typ.

Verbindung	$\text{LaF}[\text{CO}_3]$	$\text{CeF}[\text{CO}_3]$	$\text{PrF}[\text{CO}_3]$
Farbe	weiß	hellgrau	gelbgrün
Kristallsystem	hexagonal		
Raumgruppentyp	$P\bar{6}2c$ (Nr. 190)		
Zellparameter			
a / pm	718,90(1)	712,54(1)	710,91(1)
c / pm	982,45(2)	976,77(1)	976,81(2)
c/a	1,367	1,371	1,374
Zahl der Formeleinheiten, Z	6		
Röntgendichte, D_x in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	4,938	5,083	5,125
molares Volumen, V_m in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	44,13	43,11	42,91
Winkelbereich, 2θ in $^\circ$	15 – 90		
Diffraktometer	STOE Stadi-P mit PSD-Detektor		
Analysestrahlung	$\text{Cu-}K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 154,06$ pm)		
Strukturlösung und -verfeinerung	FULLPROF [85, 102]		
R_p	3,79	2,72	1,60
R_{wp}	5,27	4,08	2,41
R_{exp}	5,04	2,18	2,03
χ^2	1,09	3,50	1,41
CSD Nummer	2232380	2235381	2121567

Neben dem „normalen *Fluorbastnäsit*“ ist auch der *Hydroxybastnäsit* [104–107] bekannt, der eine recht ähnliche Kristallstruktur aufweist. In diesem entwickelt sich die c -Achse analog zum „normalen *Bastnäsit*“, jedoch ist die a -Achse um den Faktor $\sqrt{3}$ länger,

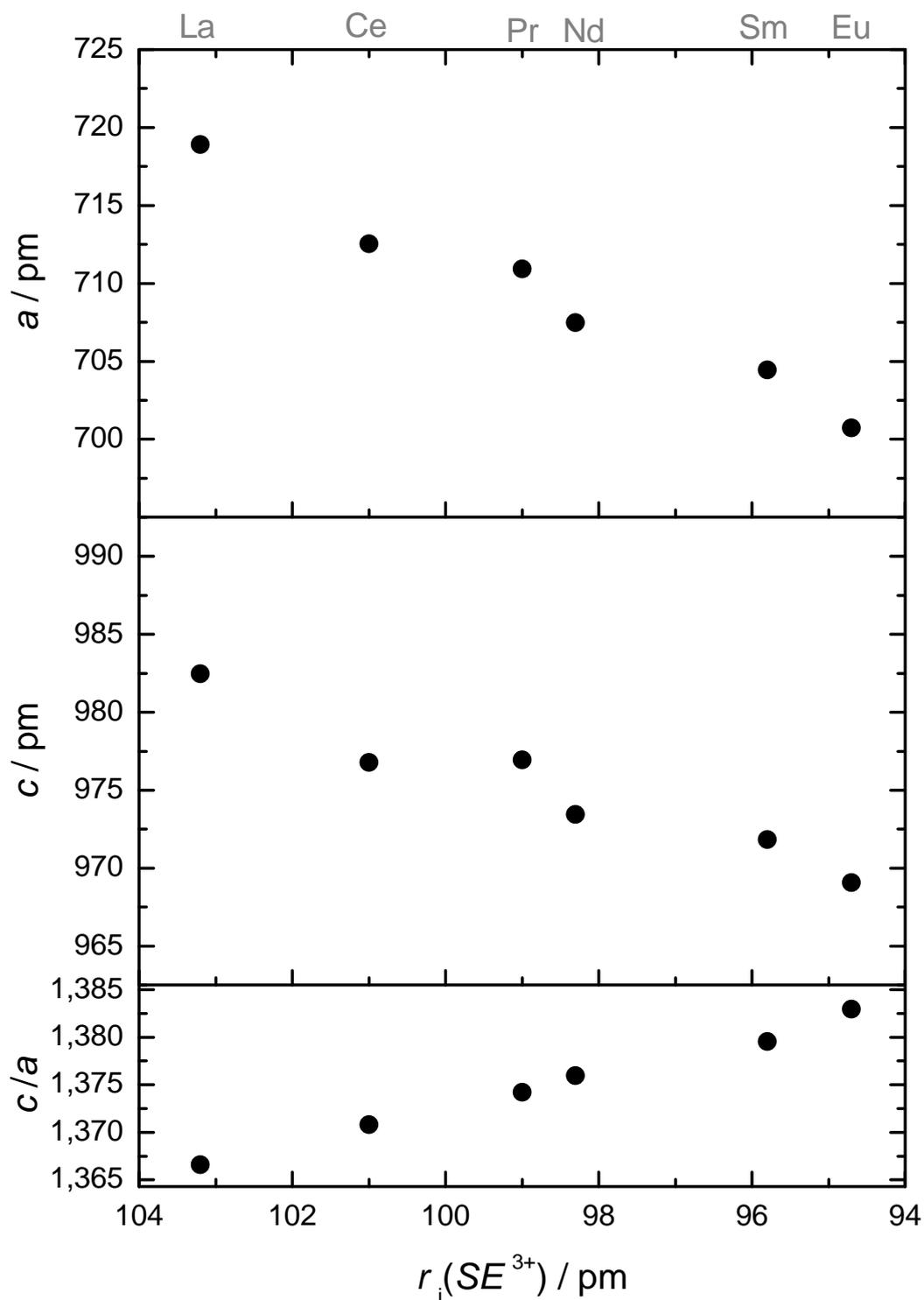


Abbildung 3.3: Experimentell bestimmte Elementarzellparameter der Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonate $SEF[CO_3]$ ($SE = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$ und Eu) im *Bastnäsit*-Typ gegen den Ionenradius [35] des entsprechenden dreiwertigen Kations für eine Koordinationszahl von 9.

Tabelle 3.2: Kristallographische Daten der Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonaten *SEF[CO₃]* mit *SE* = Nd, Sm, Eu im *Bastnäsit*-Typ.

Verbindung	NdF[CO ₃]	SmF[CO ₃]	EuF[CO ₃]
Farbe	violettblau	blassgelb	weiß
Kristallsystem	hexagonal		
Raumgruppentyp	<i>P</i> $\bar{6}$ 2 <i>c</i> (Nr. 190)		
Zellparameter			
<i>a</i> / pm	707,48(1)	704,77(2)	700,73(1)
<i>c</i> / pm	973,45(2)	971,83(4)	969,07(1)
<i>c/a</i>	1,376	1,379	1,383
Zahl der Formeleinheiten, <i>Z</i>	6		
Röntgendichte, <i>D_x</i> in g · cm ⁻³	5,271	5,467	5,584
molares Volumen, <i>V_m</i> in cm ³ · mol ⁻¹	42,04	41,96	41,36
Winkelbereich, 2θ in °	15 – 90		
Diffraktometer	STOE Stadi-P mit PSD-Detektor		
Analysestrahlung	Cu- <i>K</i> _{α1} (λ = 154,06 pm)		
Strukturlösung und -verfeinerung	FULLPROF [85, 102]		
<i>R_p</i>	2,69	2,16	1,32
<i>R_{wp}</i>	3,59	2,91	1,82
<i>R_{exp}</i>	3,30	2,29	1,57
χ ²	1,18	1,61	1,35
CSD Nummer	2053207	2121568	2121569

da die Atomlagen aufspalten und aus einer *SE*³⁺-Lage durch Symmetriereduktion von der Raumgruppe *P* $\bar{6}$ 2*c* zur Raumgruppe *P* $\bar{6}$ drei *SE*³⁺-Lagen werden. Ausführlich wird dies in einer Publikation von *Michiba et al.* [107] diskutiert. Bei der Synthese in wässriger Lösung wäre es denkbar, dass Fluoridanionen teilweise durch Hydroxid- anionen ersetzt werden, was sich auf Grund der sehr ähnlichen Streufaktoren von [OH⁻] und F⁻ mit Hilfe von Röntgenbeugungsexperimenten nicht detektieren lässt. In [106, 108] wurde aber festgestellt, dass der *Bastnäsit* mit Vorliebe Fluorid- gegenüber Hydroxid- anionen einbaut, wenn beide Ionensorten vom System angeboten werden. Die Abwesenheit größerer Mengen von Hydroxid- anionen in den *Bastnäsit*-Proben wurde auch über IR-Spektroskopie bestätigt, worauf in Kapitel 3.5 genauer eingegangen wird. Dementsprechend wird im Folgenden von F⁻ und nicht von F⁻ / OH⁻ gesprochen. Neben dem *Hydroxybastnäsit* [104–107] in der Raumgruppe *P* $\bar{6}$ ist auch eine orthorhombische Modifikation der Seltenerdmetall(III)-Hydroxidoxocarbonate *SE[OH][CO₃]* bekannt [109–118]. Jedoch wurden in dieser Arbeit keine strukturanalogen orthorhombischen Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonate *SEF[CO₃]* gefunden. Die erweiterte Elementarzelle der Kristallstruktur von Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonaten im *Bastnäsit*-Typ ist in Abbildung 3.4 zu sehen.

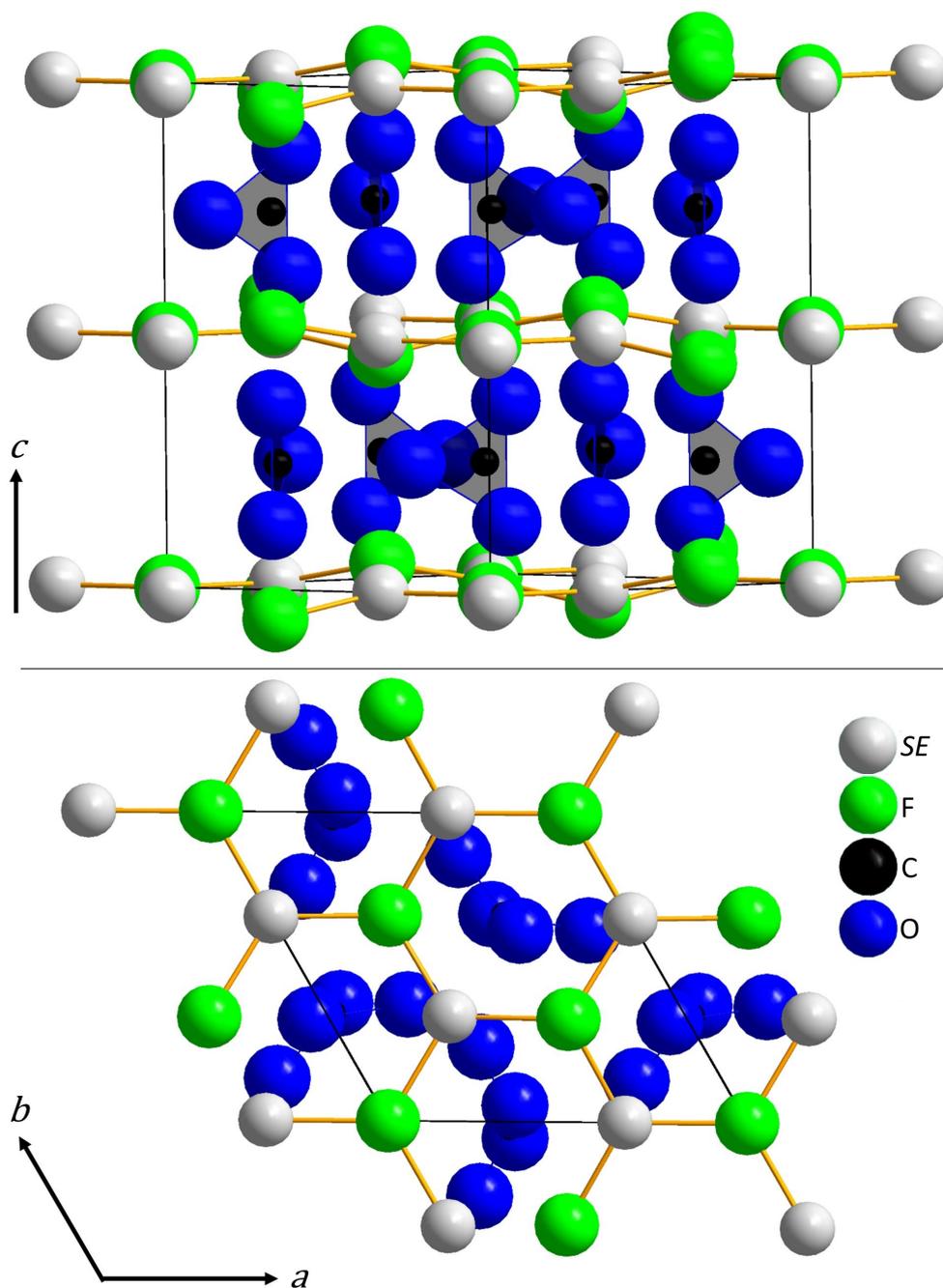


Abbildung 3.4: Erweiterte Elementarzelle der *Bastnäsit*-Struktur der Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonate $SEF[CO_3]$ mit Blick entlang $[110]$ (oben) und $[001]$ (unten).

In der ab -Ebene werden Schichten aus SE^{3+} -Kationen (*Wyckoff*-Lage: $6g$) und F^- -Anionen (*Wyckoff*-Lage: $2a$) ausgebildet. Das Kation und das $(F1)^-$ -Anion sind entsprechend der Symmetrieelemente in der Raumgruppe $P\bar{6}2c$ auf Höhe $z/c = 0$ und $z/c = 1/2$, während das $(F2)^-$ -Anionen (*Wyckoff*-Lage: $4f$) mit freiem z/c -Parameter leicht

von der Ebene abweicht. Zwischen den gewellten $\infty\{[SE(F1)_{1/3}(F2)_{2/3}]^{2+}\}$ -Schichten befinden sich die Oxocarbonatanionen. Die SE^{3+} -Kationen sind von 9+2 Anionen in Form eines überkappten quadratischen Antiprismas mit zwei zusätzlichen Sauerstoff-Kontakten umgeben. Alternativ kann die Umgebung der SE^{3+} -Kationen auch als fünffach überkapptes trigonales Prisma beschrieben werden. Ebenso käme die Beschreibung als *Edshammar*-Polyeder [119, 120] in Betracht, welche mit Hilfe des Programms *Polynator* von *Link* und *Niewa* [92] bestimmt wurde (Abbildung 3.5). Im *Hydroxybastnäsit* [104–107] ist die Umgebung der Seltenerdmetall(III)-Kationen recht ähnlich, wo hingegen die Koordinationszahl in den orthorhombischen Seltenerdmetall(III)-Hydroxidoxocarbonaten $SE[OH][CO_3]$ für die kleineren Seltenerdmetalle von 9 + 2 auf 8 + 2 abnimmt [109–118].

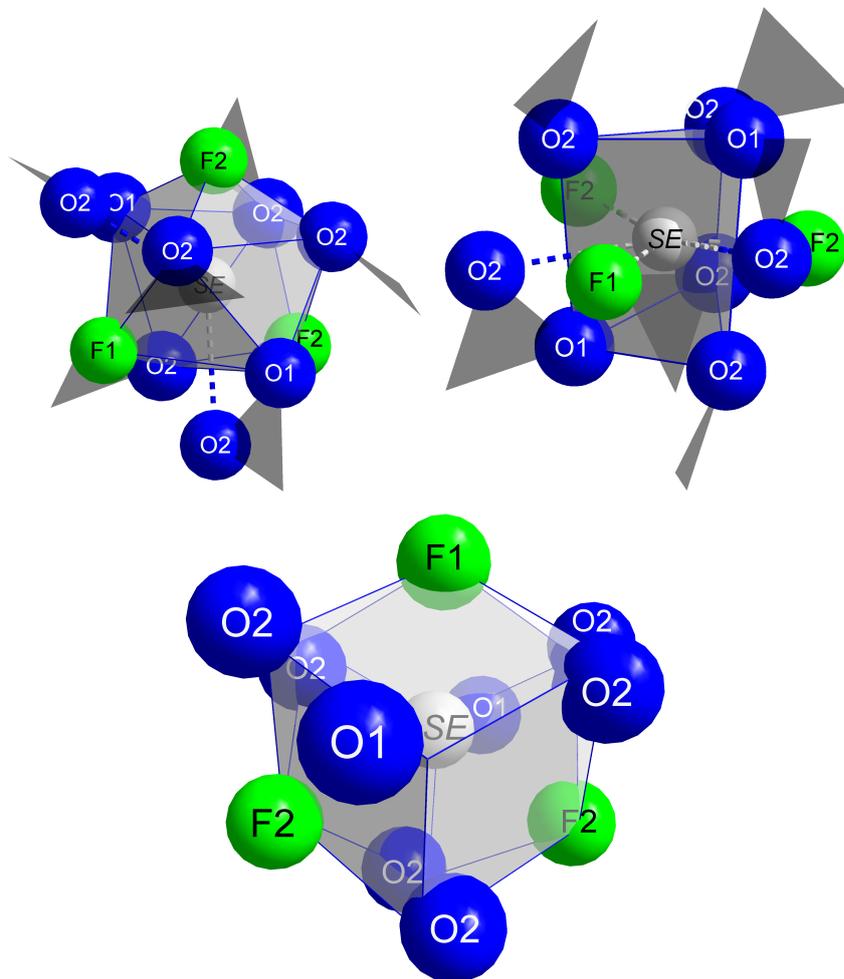


Abbildung 3.5: Anionische Umgebung des SE^{3+} -Kations in der *Bastnäsit*-Struktur der Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonate $SEF[CO_3]$ als überkapptes quadratisches Antiprisma (links), als überkapptes trigonales Prisma (rechts) und als *Edshammar*-Polyeder (unten). Die Oxocarbonatanionen werden in den oberen Abbildungen als graues Dreieck gezeigt.

Das Kohlenstoffatom der Oxocarbonatanionen $[\text{CO}_3]^{2-}$ ist von drei Sauerstoffatomen umgeben und bildet mit diesen eine planare Einheit. Die Fluorid-Anionen sind jeweils von drei SE^{3+} -Kationen in Form eines Dreiecks umgeben. Im Falle von $(\text{F1})^-$ handelt es sich um eine planare Umgebung, doch im Falle von $(\text{F2})^-$ befindet sich dieses außerhalb der Dreiecksebene. Das O1-Atom ist von zwei SE^{3+} -Kationen und einem Kohlenstoffatom umgeben. Das zweite Sauerstoffteilchen wird zusätzlich noch von einem weiteren SE^{3+} -Kation in einer Entfernung von über 300 pm koordiniert. Nur bei der Cer-Verbindung ist diese 2+1-Koordination mit einem Wert von unter 300 pm verfeinert worden. Die Umgebungen der Anionen (F^- und O^{2-}) in den Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonaten vom *Bastnäsit*-Typ sind in Abbildung 3.6 zu sehen.

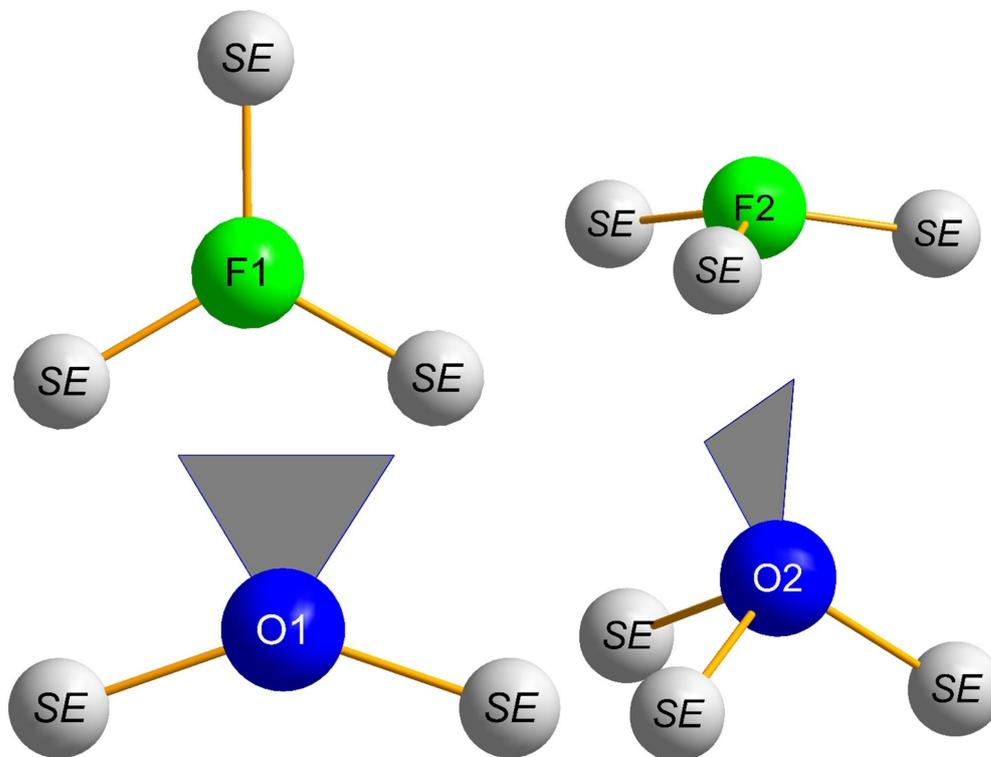


Abbildung 3.6: Kationische Umgebung der Anionen in der *Bastnäsit*-Struktur der Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonate $\text{SEF}[\text{CO}_3]$. Die Oxocarbonat-Anionen werden als graue Dreiecke gezeigt.

Die aus den *Rietveld*-Verfeinerungen erhaltenen Lageparameter der Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonate $\text{SEF}[\text{CO}_3]$ mit den Elementen $\text{SE} = \text{La} - \text{Nd}$, Sm und Eu sind in Tabelle 3.3 aufgelistet. Ausgewählte interatomare Abstände der Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonate $\text{SEF}[\text{CO}_3]$ mit den Elementen $\text{SE} = \text{La} - \text{Nd}$, Sm und Eu lassen sich aus Tabelle 3.4 entnehmen. Die Motive der gegenseitigen Zuordnung der *Bastnäsit*-Struktur sind in Tabelle 3.5 zu sehen.

3 Synthese und Untersuchung von Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonaten
SEF[CO₃] im *Bastnäsit*-Typ

Tabelle 3.3: Lageparameter, *Wyckoff*-Positionen und isotrope Schwingungsparameter (sofern verfeinert) der Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonate *SEF[CO₃]* mit den Elementen *SE* = La – Nd, Sm und Eu im *Bastnäsit*-Typ aus den *Rietveld*-Verfeinerungen.

	Atom	<i>Wyckoff</i> -Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}/\text{pm}^2$
LaF[CO ₃]	La	6 <i>g</i>	0,3401(7)	0	0	58(5)
	F1	2 <i>a</i>	0	0	0	300(200)
	F2	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0,044(4)	300(200)
	C	6 <i>h</i>	0,332(16)	0,346(14)	1/4	240(90)
	O1	6 <i>h</i>	0,136(2)	0,378(9)	1/4	90(70)
	O2	6 <i>h</i>	0,380(6)	0,327(9)	0,130(1)	90(70)
CeF[CO ₃]	Ce	6 <i>g</i>	0,3357(10)	0	0	–*
	F1	2 <i>a</i>	0	0	0	–*
	F2	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0,0695(18)	–*
	C	6 <i>h</i>	0,435(6)	0,425(6)	1/4	–*
	O1	6 <i>h</i>	0,063(6)	0,442(3)	1/4	–*
	O2	6 <i>h</i>	0,336(6)	0,304(3)	0,1447(7)	–*
PrF[CO ₃]	Pr	6 <i>g</i>	0,3399(6)	0	0	131(4)
	F1	2 <i>a</i>	0	0	0	50(40)
	F2	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0,078(3)	80(70)
	C	6 <i>h</i>	0,239(5)	0,306(8)	1/4	60(50)
	O1	6 <i>h</i>	0,022(7)	0,248(4)	1/4	90(60)
	O2	6 <i>h</i>	0,397(4)	0,328(7)	0,1372(12)	80(70)
NdF[CO ₃]	Nd	6 <i>g</i>	0,3375(9)	0	0	–*
	F1	2 <i>a</i>	0	0	0	–*
	F2	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0,082(3)	–*
	C	6 <i>h</i>	0,201(6)	0,267(7)	1/4	–*
	O1	6 <i>h</i>	0,250(5)	0,005(7)	1/4	–*
	O2	6 <i>h</i>	0,371(6)	0,311(7)	0,1405(11)	–*
SmF[CO ₃]	Sm	6 <i>g</i>	0,3443(6)	0	0	–*
	F1	2 <i>a</i>	0	0	0	–*
	F2	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0,051(3)	–*
	C	6 <i>h</i>	0,286(4)	0,324(7)	1/4	–*
	O1	6 <i>h</i>	0,064(7)	0,293(8)	1/4	–*
	O2	6 <i>h</i>	0,396(4)	0,339(8)	0,1188(9)	–*
EuF[CO ₃]	Eu	6 <i>g</i>	0,3433(3)	0	0	121(4)
	F1	2 <i>a</i>	0	0	0	690(110)
	F2	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0,0959(20)	80(60)
	C	6 <i>h</i>	0,242(4)	0,308(7)	1/4	640(120)
	O1	6 <i>h</i>	0,245(2)	0,009(4)	1/4	60(40)
	O2	6 <i>h</i>	0,409(2)	0,316(3)	0,1385(8)	50(40)

* $U_{\text{iso}}/\text{pm}^2$ für CeF[CO₃], NdF[CO₃] und SmF[CO₃] nicht verfeinert sondern festgehalten auf 127 pm².

Tabelle 3.4: Ausgewählte interatomare Abstände (d /pm) der Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonate $SEF[CO_3]$ mit $SE = La, - Nd, Sm$ und Eu (von links nach rechts) im *Bastnäsit*-Typ.

Atompaar	$SE =$	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
$d(SE-O1)$	(2×)	261(2)	253(1)	255(1)	252(1)	253(2)	253(1)
$d(SE-O2)$	(2×)	256(6)	259(3)	254(5)	250(3)	236(5)	243(1)
$d(SE-O2')$	(2×)	257(5)	284(2)	254(3)	268(5)	251(3)	252(2)
$d(SE \cdots O2'')$	(2×)	306(4)	289(3)	316(3)	305(5)	304(4)	326(2)
$\bar{d}(SE-O)$	(8×)	270	271	270	269	261	269
$d(SE-F1)$	(1×)	244,5(5)	239,2(4)	241,6(2)	238,8(3)	236,4(7)	240,6(1)
$d(SE-F2)$	(2×)	241,1(1)	246,2(6)	246,7(9)	247,6(11)	242,7(2)	248,2(7)
$\bar{d}(SE-F)$	(3×)	242,2	243,9	245,0	244,7	238,5	245,3
$d(C-O1)$	(1×)	154(8)	122(7)	138(5)	139(5)	147(8)	157(4)
$d(C-O2)$	(2×)	126(3)	130(4)	153(4)	152(4)	147(4)	157(2)
$\bar{d}(C-O)$	(3×)	135	127	148	147	147	157

Tabelle 3.5: Motive der gegenseitigen Zuordnung für die Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonate $SEF[CO_3]$ mit $SE = La, - Nd, Sm$ und Eu vom *Bastnäsit*-Typ.

	O1	O2	F1	F2	C.N.
SE	2/2	4+2/2+1	1/3	2/3	9+2
C	1/1	2/1	0/0	0/0	3
C.N.	3	3+1	3	3	

3.4 Thermische Analyse

Janka [98, 121] untersuchte die thermische Zersetzung seines über wässrige Methoden synthetisierten $LaF[CO_3]$ mit Hilfe von Thermogravimetrie gekoppelt mit Massenspektrometrie und konnte damit eine Zersetzung seiner Probe durch Abspaltung von CO_2 nachweisen. Im Zuge dieser Arbeit wurde festgestellt, dass die Zersetzungstemperatur stark von der Vorgeschichte der Probe abhängt. Es wurden sowohl amorphe Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonate (wässrig synthetisiert) als auch umkristallisierte (und dadurch kristalline) Proben mit Hilfe der Thermogravimetrie untersucht. Im Falle vom $CeF[CO_3]$ wurde die amorphe Probe analog zu den anderen Verbindungen gefällt, die kristalline Probe jedoch in einer Glasampulle durch Metathese synthetisiert. Es ist zu erkennen, dass die Zersetzungstemperaturen der amorphen Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonaten rund 200 °C tiefer liegen, als die der kristallinen. Außerdem ist festzustellen, dass die Zersetzungstemperaturen im Verlauf der Lanthanoidenkontraktion geringer werden. Eine röntgenographische Untersuchung der festen Zerfallsprodukte beweist die Entstehung von Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxiden $SEFO$. Die thermogravimetrischen Kurven der amorphen und kristallinen Phasen sind in Abbildung 3.7 zu sehen.

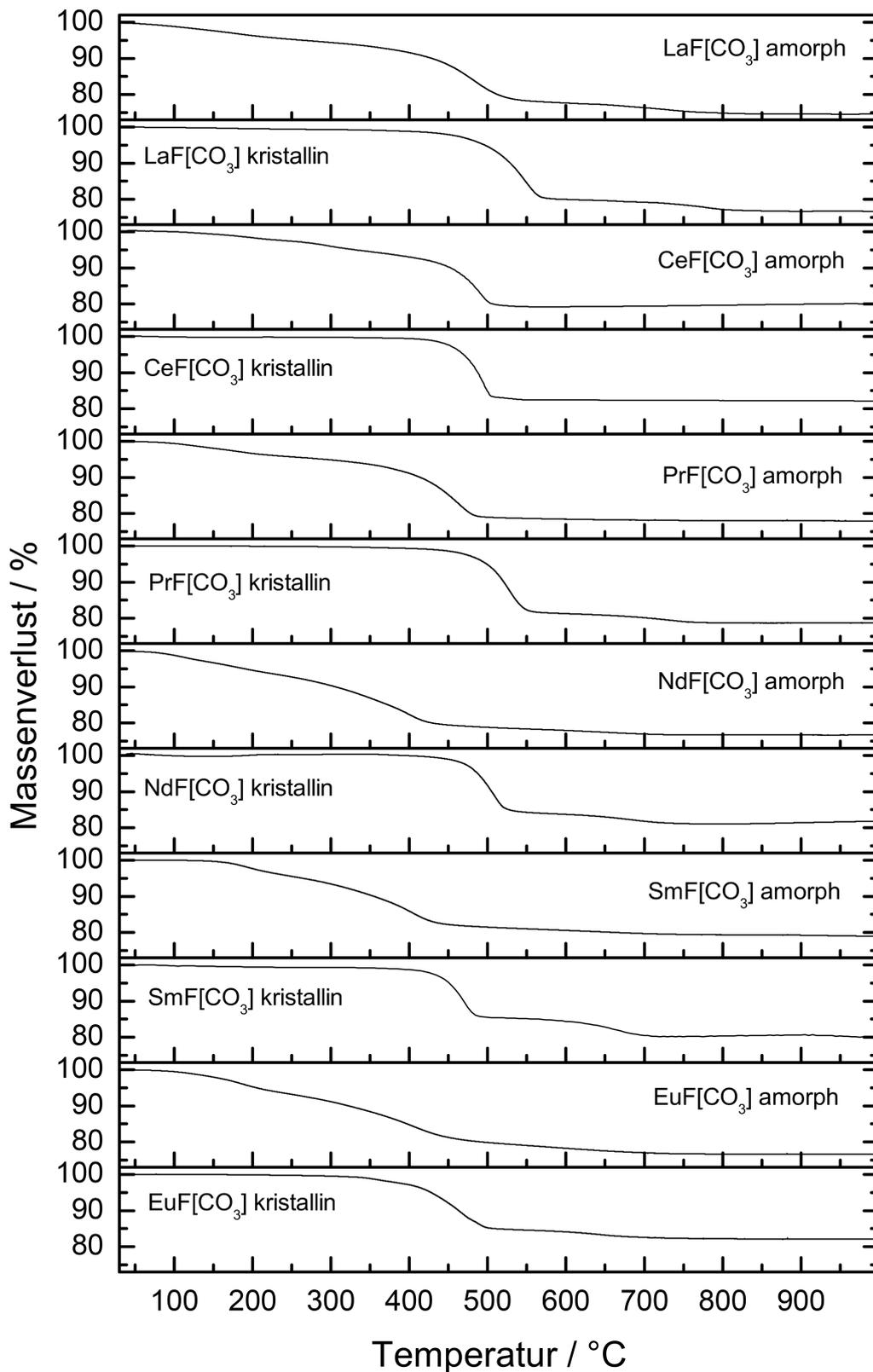


Abbildung 3.7: Thermogravimetrische Kurven zum Abbau der Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonate $SEF[CO_3]$ mit $SE = La, - Nd, Sm$ und Eu im Bereich von 30 bis 1000 °C bei einer Heizrate von 10 °C/min.

3.5 Schwingungsspektroskopie

Schon in den Arbeiten von *Janka* [98] und *Lotter* [100] wurde die Infrarotspektroskopie verwendet, um die Proben, von denen angenommen wurde, es handle sich um die reinen Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonate $SEF[CO_3]$, zu charakterisieren. In beiden Arbeiten wurden die Schwingungsbanden der Carbonateinheiten unterhalb von 2000 cm^{-1} charakterisiert und zugeordnet. Im Zuge dieser Arbeit wurde im infraroten Bereich bis 4000 cm^{-1} gemessen, um entsprechend Hydroxid-Anionen, die sich auf der Lage des Fluorids befinden könnten, nachzuweisen oder auszuschließen. Durch den wässrigen Syntheseweg wäre durchaus denkbar, dass eine nicht unerhebliche Menge an Hydroxid in die Struktur eingebaut werden könnte. Schon frühere Arbeiten zeigten jedoch, dass sich in *Bastnäsit* bevorzugt Fluorid vor Hydroxid einbaut [108, 122], was hier erneut bestätigt werden konnte. In Abbildung 3.8 sind zwar leichte $[OH]^-$ -Banden im Bereich von 3500 cm^{-1} zu erkennen, die aber ähnlich schwach ausgeprägt sind wie in $K_2[CO_3]$ als Referenz, das über keine Lage verfügt, auf der Hydroxid eingebaut werden könnte. Es ist zu sehen, dass sich die asymmetrische Valenzschwingung (ν_{as}) des Oxocarbonat-Anions im Bereich von 1400 cm^{-1} im Verlauf der Lanthanoidenkontraktion zu größeren Wellenzahlen hin verschiebt. Die Infrarotspektren der kristallinen Proben und jene der amorphen Proben unterscheiden sich praktisch nicht. Die sehr kleine Bande bei 2350 cm^{-1} stammt von CO_2 aus der Luft. Ein ideales Oxocarbonat-Anion mit D_{3h} -Symmetrie, so wie es in wässriger Lösung vorliegt, weist vier Schwingungsbanden auf, von denen allerdings nur drei infrarot-aktiv sind. Die entsprechenden $[CO_3]^{2-}$ -Schwingungsbanden der Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonate in Abbildung 3.8 zeigen allerdings eine größere Zahl an Banden, was daran liegt, dass im Festkörper die ideale D_{3h} -Symmetrie gebrochen wird und die $[CO_3]^{2-}$ -Einheiten in der Punktgruppe C_{2v} vorliegen. Dies ist schon daran zu erkennen, dass sich das zentrale Kohlenstoffatom mit zwei kristallographisch unterschiedlichen Sauerstoffatomen umgibt. Die zugeordneten IR-Schwingungsbanden sind in Tabelle 3.6 aufgelistet und werden mit Literaturdaten von anderen Oxocarbonaten verglichen.

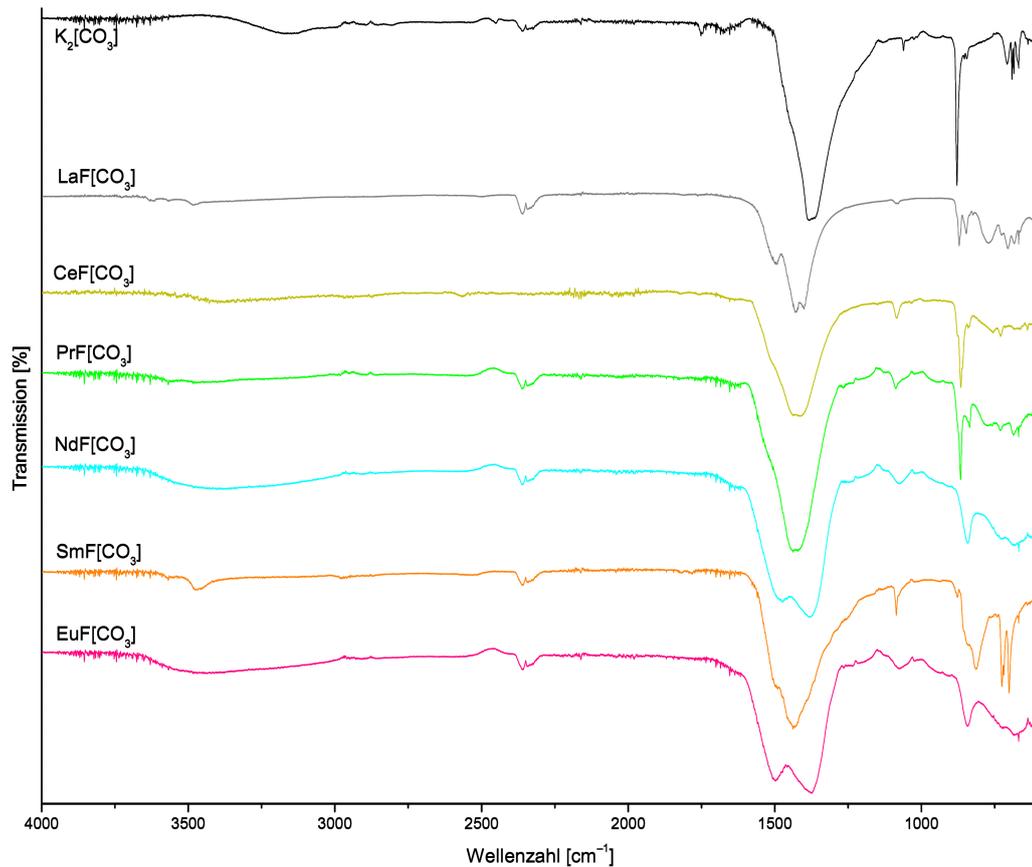


Abbildung 3.8: Infrarotspektren der kristallinen Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonate *SEF[CO₃]* mit *SE* = La, – Nd, Sm und Eu vom *Bastnäsit*-Typ im Bereich von 4000 bis 600 cm^{-1} .

Tabelle 3.6: Lage der Carbonat-Schwingungsbanden der Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonate von *LaF[CO₃]* bis *EuF[CO₃]* aus Abbildung 3.8 zusammen mit denen von *La[OH][CO₃]* im *Hydroxybastnäsit*-Typ (hexagonal) und in der orthorhombischen Kristallstruktur [123] sowie *K₂[CO₃]* [124] und *Ca[CO₃]* [125] zum Vergleich.

Verbindung	ν_{as}	ν_s	γ	δ	Referenz
<i>LaF[CO₃]</i>	1497, 1421	1070	870	705	
<i>CeF[CO₃]</i>	1512, 1427	1084	864	730	
<i>PrF[CO₃]</i>	1527, 1443	1085	865	730, 683	
<i>NdF[CO₃]</i>	1499, 1375	1073	842		
<i>SmF[CO₃]</i>	1500, 1441	1086	814	726, 700	
<i>EuF[CO₃]</i>	1502, 1376	1070	842		
<i>La[OH][CO₃]</i> (hex.)	1479, 1425	1079, 1047	846	704, 683	[123]
<i>La[OH][CO₃]</i> (orth.)	1478, 1407	1074	856	723, 694	[123]
<i>K₂[CO₃]</i>	1412	1060	880	855, 691	[124]
<i>Ca[CO₃]</i>	1482, 1444	1084	878	744	[125]

* ν_{as} : Asymmetrische Streckschwingung, ν_s : Symmetrische Streckschwingung,
 δ : Biegeschwingung, γ : Deformationsschwingung aus der Ebene; alle Werte in cm^{-1}

4 Untersuchungen zur Trimorphie des Lanthan(III)-Fluoridoxids LaFO

4.1 Einführung

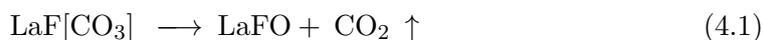
Die Dimorphie des Lanthan(III)-Fluoridoxids (LaFO) wird in verschiedenen Arbeiten des 20. und 21. Jahrhundert behandelt. Viele Arbeiten beschreiben eine tetragonale (Raumgruppe: $P4/nmm$) und eine trigonale Modifikation (Raumgruppe: $R\bar{3}m$) [126–128]. In machen Fällen lassen sich diese allerdings über PXR-D-Experimente nicht unterscheiden, wenn das Pulver aus zu kleinen Kristalliten besteht und deshalb die Reflexe zu breit sind [15]. Andere Artikel berichten über die Lumineszenz von Lanthan(III)-Fluoridoxid, das mit Eu^{3+} -Kationen dotiert ist, allerdings ohne Angabe der Kristallstruktur [16, 17, 129]. Chinesische Arbeiten aus dem Jahr 2012 [18, 19] sowie eine indische Arbeit aus dem Jahr 2016 [130] haben trigonales Lanthan(III)-Fluoridoxid mit unterschiedlichen anderen dreiwertigen Lanthanoidkationen dotiert und lumineszierende Materialien in unterschiedlichen Leuchtfarben erhalten, sowie den Einfluss des Dotierungsgrads untersucht. Dabei wurde aber gar nicht angegeben, in welcher Kristallstruktur das untersuchte Lanthan(III)-Fluoridoxid vorliegt. Die Autoren von [131] gaben an, die Lumineszenz von trigonalem Lanthan(III)-Fluoridoxid LaFO untersucht zu haben und in [20] ist die Rede von kubischem Lanthan(III)-Fluoridoxid. In [20] sind die gezeigten Reflexe des PXR-D-Experiments allerdings so breit, dass die Zuordnung zu einer kristallographischen Phase nicht möglich ist. In Schweden wurde 2014 ein Lanthan(III)-Fluoridoxid-Mineral gefunden und *Håleniusit* genannt [132]. *Grzyb et al.* gelang es, sowohl die trigonale als auch die tetragonale Phase des Lanthan(III)-Fluoridoxid LaFO zu synthetisieren, um Vergleiche mit den Lumineszenzeigenschaften von Eu^{3+} -dotiertem Yttrium(III)-Fluoridoxid und Gadolinium(III)-Fluoridoxid anzustellen [21, 22, 133, 134]. Erstmals wurde von *Janka* in dessen Dissertation aus dem Jahr 2010 der Trimorphismus von Lanthan(III)-Fluoridoxid festgestellt [98] und auch in einem Zeitschriftenaufsatz veröffentlicht [121]. In einer späteren Dissertation wurde von *Henning* [99] ebenfalls dieser Trimorphismus betrachtet. Sowohl *Janka* [98] als auch *Henning* [99] berichteten, dass die trigonale Phase die Tieftemperaturphase darstellt und die tetragonale bei höheren Temperaturen entsteht. Dies widerspricht anderen Arbeiten, in denen die tetragonale Modifikation als Tieftemperaturphase

beschrieben wird [22, 127, 128]. Während das Lanthan(III)-Fluoridoxid in der Literatur stets streng stöchiometrisch als 1:1:1-Verbindung beschrieben wird, sind für die Fluoridoxide der kleineren Seltenerdelemente *Vernier*-Phasen bekannt, wie etwa $\text{Y}_5\text{F}_7\text{O}_4$ [23, 135–137], $\text{Y}_6\text{F}_8\text{O}_5$ [24, 25, 137] und $\text{Y}_7\text{F}_9\text{O}_6$ [30, 137–140], aber auch $\text{Gd}_4\text{F}_6\text{O}_3$ [26, 27], $\text{Er}_3\text{F}_5\text{O}_2$ [141], $\text{Lu}_3\text{F}_5\text{O}_2$ [142], $\text{Lu}_6\text{F}_8\text{O}_5$ [28] und $\text{Lu}_7\text{F}_9\text{O}_6$ [29, 30, 143]. Auf diese wird in Kapitel 5 genauer eingegangen.

Es ist geplant die Ergebnisse dieses Kapitels in einem Aufsatz einer Zeitschrift zu veröffentlichen.

4.2 Synthese

In der Literatur sind zur Synthese des Lanthan(III)-Fluoridoxids LaFO unterschiedliche Methoden angegeben. Um zu verhindern, dass *Vernier*-Phasen ($\text{La}_x\text{F}_{x+2}\text{O}_{x-1}$) entstehen, zersetzte *Janka* ein zuvor synthetisiertes Lanthan(III)-Fluoridoxocarbonat $\text{LaF}[\text{CO}_3]$ (Kapitel 3) nach Gleichung 4.1 thermisch [98, 121]. *Woo et al.* [128] gingen analog wie *Janka* vor [98, 121]. Auch *Shang et al.* zersetzten $\text{LaF}[\text{CO}_3]$, um LaFO zu erhalten [18, 19], genauso wie *Rowland et al.* [103]. *Zachariasen* [126] erhielt LaFO, indem er Lanthantrifluorid bei 900 °C in feuchter Atmosphäre temperte. *Dabachi et al.* gingen genauso vor [127]. Im Jahr 1941 wurde LaFO von *Klemm* und *Klein* synthetisiert, indem eine Mischung von LaF_3 und La_2O_3 im Vakuum geheizt wurde [144]. *Petzel et al.* gingen analog vor [145]. Auch über Sol-Gel-Verfahren wurde Lanthan(III)-Fluoridoxid bereits synthetisiert [15, 21, 22, 129]



Im Zuge dieser Arbeit wurde ebenfalls $\text{LaF}[\text{CO}_3]$ zersetzt, um LaFO zu erhalten. Dabei hängt es sowohl von der Vorgeschichte der Probe als auch von der Zersetzungstemperatur ab, ob das tetragonale oder das trigonale Polymorph entsteht. Um eine kubische Modifikation von Lanthan(III)-Fluoridoxid zu erhalten wurde ähnlich wie *Klemm* und *Klein* [144] oder *Petzel* und Mitarbeiter [145] vorgegangen und eine Mischung aus LaF_3 und La_2O_3 erhitzt. Hierbei wurden die Edukte in streng eingewogener Stöchiometrie nach Gleichung 4.2 für wenige Minuten in einer Niobampulle unter Argonatmosphäre im Hochfrequenzofen erhitzt und danach schnell abkühlen lassen.



Der Übersicht halber sind die Bedingungen, unter denen die entsprechenden Phasen erhalten wurden in Tabelle 4.1 aufgelistet. Für Lumineszenzmessungen (Kapitel 4.5) wurden mit 0,5 % Eu^{3+} -Kationen dotierte Proben hergestellt. Dabei wurde analog vorgegangen, jedoch LaF_3 anteilig durch EuF_3 ersetzt.

Tabelle 4.1: Synthesebedingungen zur Gewinnung verschiedener Modifikationen von LaFO. Für die mit Eu^{3+} -Kationen dotierte Proben wurde analog vorgegangen.

Edukt	Temperaturbereich	Dauer	erhaltene Modifikation
amorphes $\text{LaF}[\text{CO}_3]$	400 – 600 °C	1 – 24 h	unbekannt, da breite Reflexe
amorphes $\text{LaF}[\text{CO}_3]$	700 – 1000 °C	1 – 24 h	Raumgruppe: $R\bar{3}m$
kristallines $\text{LaF}[\text{CO}_3]$	450 – 600 °C	1 – 24 h	Raumgruppe: $P4/nmm$
kristallines $\text{LaF}[\text{CO}_3]$	700 – 1000 °C	1 – 24 h	Raumgruppe: $R\bar{3}m$
$\text{LaF}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$	Hochfrequenzofen	1 – 10 min	Raumgruppe: $Fm\bar{3}m$

In den Arbeiten von *Janka* [98] und *Henning* [99] wurde die Reihenfolge der trigonalen ($R\bar{3}m$) und tetragonalen ($P4/nmm$) Phase demzufolge vertauscht. Die in Tabelle 4.1 angegebene Reihenfolge der tetragonalen und trigonalen Phase stimmt allerdings mit anderen Arbeiten [21, 127, 128] überein.

4.3 Kristallographische Daten und Kristallstrukturbeschreibung

Die kristallographischen Daten der in dieser Arbeit synthetisierten Polymorphe des Lanthan(III)-Fluoridoxids LaFO nach der *Rietveld*-Verfeinerung aus PXRD-Daten mit $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Die entsprechenden Diffraktogramme sind in Abbildung 4.1 zu sehen. Die trigonale Modifikation ist hierbei in der hexagonalen Aufstellung gegeben. In älterer Literatur werden Zellparameter von trigonalen Zellen teilweise in der rhomboedrisch-primitiven Aufstellung angegeben. Um diese besser vergleichen zu können, werden auch hier die Zellparameter der trigonalen Modifikation mit $a = 712,78(1)$ pm und $\alpha = 33,016(1)^\circ$ für $Z = 2$ hinterlegt. Mittels Röntgenbeugungsexperimenten kann anhand der Reflexpositionen ermittelt werden, dass es sich bei der Tieftemperaturphase um Lanthan(III)-Fluoridoxid in einer tetragonalen Elementarzelle handeln muss, bei der Mitteltemperaturphase um eine trigonale Elementarzelle und bei der Höchsttemperaturmodifikation um eine kubische. Ob es sich dabei allerdings um eine ungeordnete (CaF_2 -Typ [146, 147]) oder geordnete Modifikation (HoHO-Typ [148]) handelt, kann mittels PXRD nicht ermittelt werden. Darauf wird in Kapitel 4.4 genauer eingegangen. Tabelle 4.3 zeigt die entsprechenden Lageparameter aller drei Modifikationen des Lanthan(III)-Fluoridoxids, wobei für die kubische Modifikation sowohl die Lageparameter einer geordneten als auch der ungeordneten Variante gezeigt werden.

Tabelle 4.2: Kristallographische Daten der drei Polymorphe des Lanthan(III)-Fluoridoxids LaFO nach den *Rietveld*-Verfeinerungen.

Verbindung	LaFO		
Farbe		weiß	
Kristallsystem	tetragonal	trigonal	kubisch
Raumgruppentyp	$P4/nmm$ (Nr. 129)	$R\bar{3}m$ (Nr. 166)	$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)
Strukturtyp		YFO [149]	CaF ₂ [146]
Zellparameter			
<i>a</i> / pm	408,337(4)	405,066(4)	578,097(12)
<i>c</i> / pm	582,924(8)	2019,95(2)	= <i>a</i>
<i>c/a</i>	1,428	4,987	1,000
Zahl der Formeleinheiten, <i>Z</i>	2	6	4
Röntgendichte, <i>D_x</i> in g · cm ⁻³	5,942	6,037	5,979
molares Volumen, <i>V_m</i> in cm ³ · mol ⁻¹	29,27	28,81	29,09
Winkelbereich, 2θ in °		10 – 120	
Diffraktometer	STOE Stadi-P mit PSD-Detektor		
Analysestrahlung	Cu- <i>K_{α1}</i> (λ = 154,06 pm)		
Strukturlösung und -verfeinerung	FULLPROF [85, 102]		
<i>R_p</i>	4,96	5,98	4,04
<i>R_{wp}</i>	6,88	8,21	6,01
<i>R_{exp}</i>	5,43	6,63	3,40
χ ²	1,61	1,53	3,12
CSD Nummer	2232381	2232382	2232383

Tabelle 4.3: Lageparameter, *Wyckoff*-Positionen, Symmetrieelemente und isotrope Schwingungsparameter der polymorphen Formen von Lanthan(III)-Fluoridoxid LaFO aus den *Rietveld*-Verfeinerungen.

	Atom	<i>Wyckoff</i> -Lage	Symmetrie	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{iso}</i> /pm ²
$P4/nmm$ (Nr. 129)	La	2 <i>c</i>	4 <i>mm</i>	1/4	1/4	0,78194(19)	81(4)
	F	2 <i>b</i>	4 <i>m</i> 2	3/4	1/4	1/2	330(40)
	O	2 <i>a</i>	4 <i>m</i> 2	3/4	0	0	50(30)
$R\bar{3}m$ (Nr. 166)	La	6 <i>c</i>	3 <i>m</i>	0	0	0,24239(9)	64(6)
	F	6 <i>c</i>	3 <i>m</i>	0	0	0,3686(7)	150(50)
	O	6 <i>c</i>	3 <i>m</i>	0	0	0,1217(7)	50(40)
$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)	La	4 <i>a</i>	$m\bar{3}m$	0	0	0	117(4)
	F*	8 <i>c</i>	43 <i>m</i>	1/4	1/4	1/4	47(14)
	O*	8 <i>c</i>	43 <i>m</i>	1/4	1/4	1/4	47(14)
$F\bar{4}3m$ (Nr. 216)	La	4 <i>a</i>	43 <i>m</i>	0	0	0	117(4)
	F	4 <i>c</i>	43 <i>m</i>	1/4	1/4	1/4	47(14)
	O	4 <i>d</i>	43 <i>m</i>	3/4	3/4	3/4	47(14)

*Mischbesetzte Lage mit 50 % O und 50 % F.

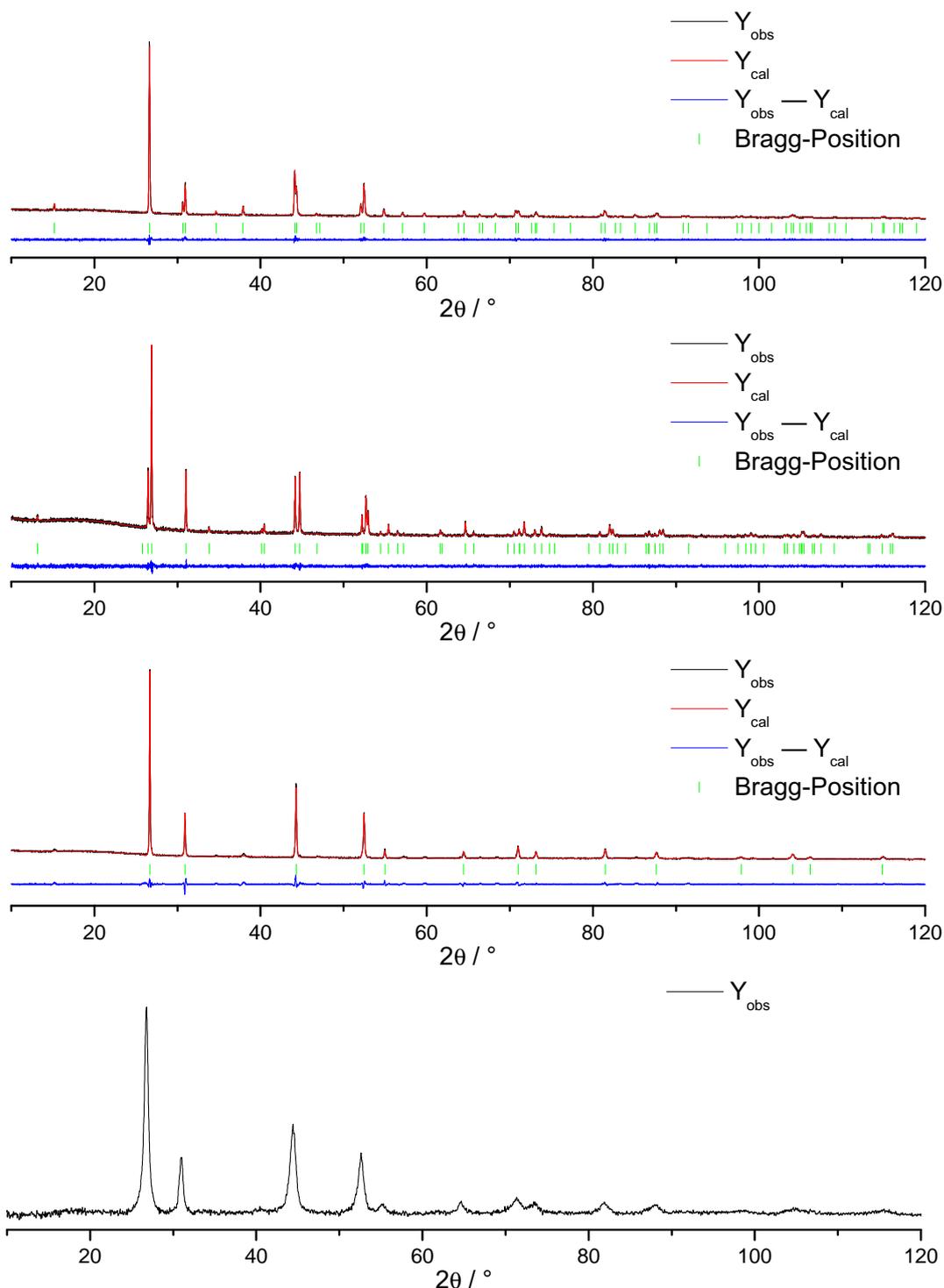


Abbildung 4.1: Graphische Darstellung der *Rietveld*-Verfeinerung der Polymorphe von LaFO im Bereich von 10 bis 120°. Verwendet wurde Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung am Pulverdiffraktometer STOE Stadi-P mit linearem PSD-Detektor in Transmissionsgeometrie. Von oben nach unten: tetragonale Modifikation (Raumgruppe: $P4/nmm$), trigonale Modifikation (Raumgruppe: $R\bar{3}m$), kubische Modifikation (Raumgruppe: $Fm\bar{3}m$) und LaFO aus amorphem LaF[CO₃] zersetzt bei 500 °C.

Die tetragonale und die trigonale Kristallstruktur von LaFO sind als Untergruppenvarianten der ungeordneten kubischen Modifikation zu sehen. Die geordnete Variante der kubischen Modifikation wird ebenfalls durch eine Symmetrieabstieg aus der ungeordneten kubischen Modifikation erhalten. Der entsprechende *Bärnighausen*-Stammbaum [150–152] ist in Abbildung 4.2 gezeigt. In diesem Fall wird der Stammbaum von *Janka* [98, 121] um die geordnete kubische Phase (Raumgruppe: $F\bar{4}3m$) erweitert. Dabei herrscht zwischen den kubischen Phasen nur ein translationsgleicher Abstieg, während für die trigonale Phase noch ein $i2$ -Abstieg und für die tetragonale Phase ein klassengleicher Abstieg erfolgt. Aus dem Abstieg vom kubischen Kristallsystem in niedriger symmetrische Kristallsysteme folgt, dass auch die Achsenlängen nicht mehr gleich sind, wodurch die Reflexe teilweise aufspalten. In Abbildung 4.3 wird diese Aufspaltung detaillierter gezeigt als in Abbildung 4.1. Aus dem Symmetrieabstieg folgt ebenfalls, dass sich die mischbesetzte Anionenlage in der kubischen CaF_2 -Struktur von LaFO in zwei, den Anionen F^- und O^{2-} zuordenbare Lagen aufspaltet.

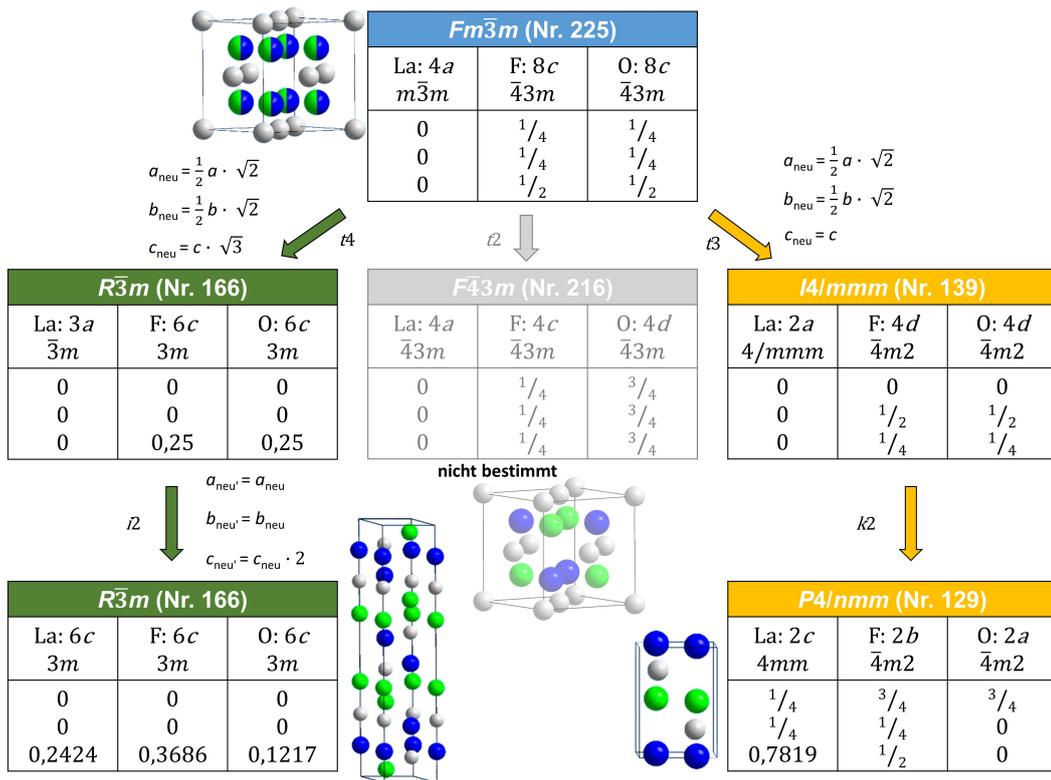


Abbildung 4.2: *Bärnighausen*-Stammbaum der Polymorphe von LaFO. Die ungeordnete kubische Phase (Raumgruppe: $Fm\bar{3}m$) dient als Obergruppe und die geordnete kubische Phase (Raumgruppe: $F\bar{4}3m$) sowie die tetragonale (Raumgruppe: $P4/nmm$) und die trigonale Modifikation (Raumgruppe: $R\bar{3}m$) sind Untergruppen.

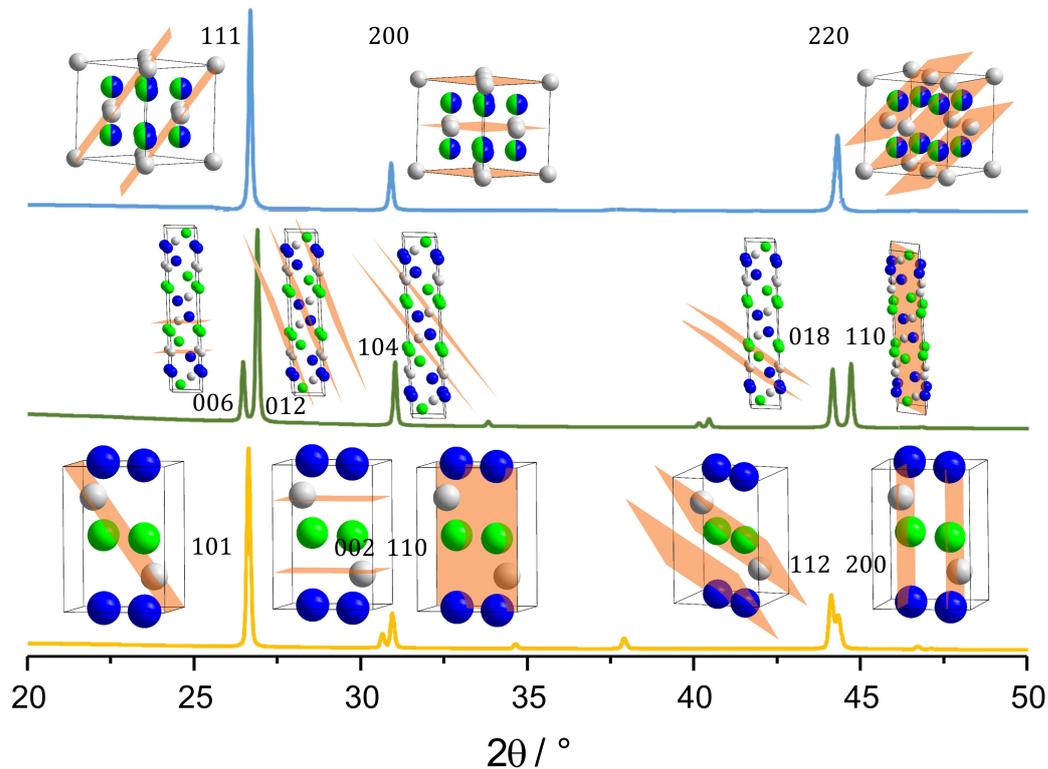


Abbildung 4.3: Graphische Darstellung der Reflexaufspaltung zwischen den Polymorphen von LaFO im Bereich von 20 bis 50° unter Verwendung von Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung. Dabei ist zu sehen, dass der (111)-Reflex der kubischen Modifikation in den (006)- und den (012)-Reflex der trigonalen Phase aufspaltet, wobei der kubische (200)-Reflex in der tetragonalen Phase zu (002) und (110) aufspaltet.

Während im kubischen CaF_2 -Typ von LaFO die Anionen im Abstand von 250,32(1) pm das Lanthan ungeordnet in Form eines Würfels umgeben ($m\bar{3}m$ -Symmetrie), sind diese im HoHO-Typ von LaFO geordnet um das Zentralteilchen anzutreffen und bilden zwei sich durchdringende duale Tetraeder ($\bar{4}3m$ -Symmetrie). In der tetragonalen Modifikation ist das La^{3+} -Kation in Form eines verzerrten Würfels umgeben, bei dem die Fluoridanionen in einer Distanz von 262,10(7) pm auf der einen Seite des Würfels sitzen und die Oxidanionen auf der anderen Seite mit einem Abstand von 240,50(6) pm zum Zentralteilchen ($4mm$ -Symmetrie). Im trigonalen LaFO besetzt das Lanthankation eine $6c$ -Lage mit $3m$ -Symmetrie. Die unterschiedlichen Koordinationsumgebungen um das La^{3+} -Kation sind in Abbildung 4.4 zu sehen und Tabelle 4.4 zeigt die relevanten Abstände. Die Anionen sind allesamt tetraedrisch von vier Kationen umgeben. In der weiteren Koordinationssphäre unterscheiden sich die Anionen hingegen wieder, worauf in Kapitel 4.4 genauer eingegangen wird.

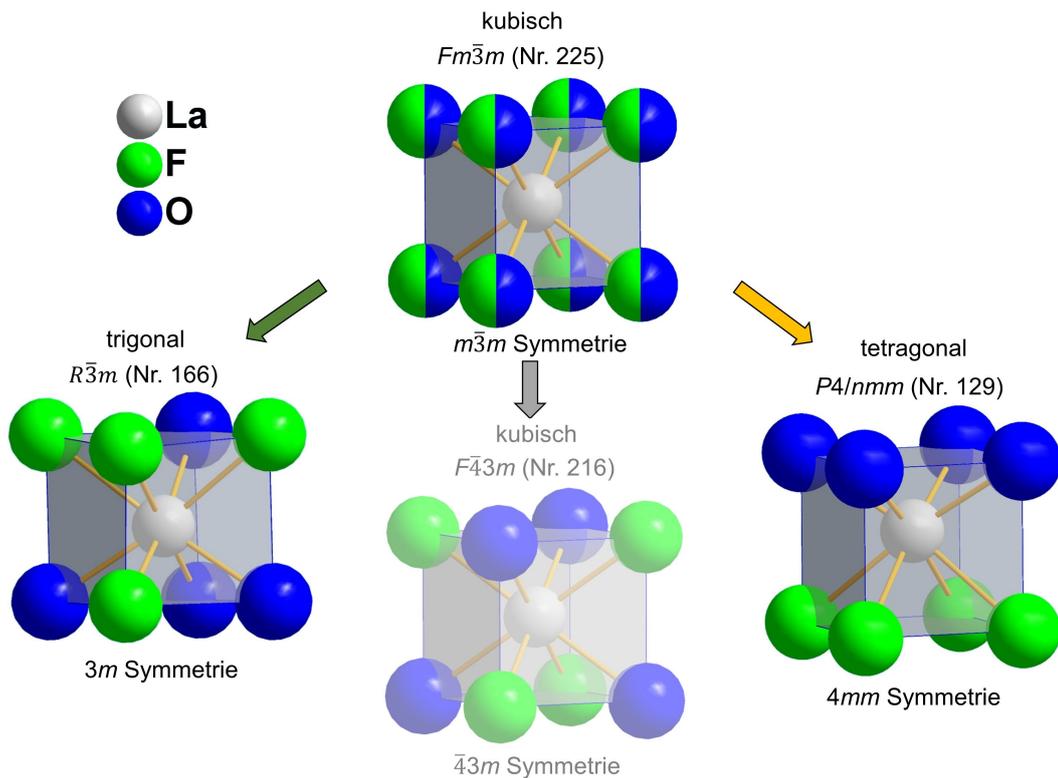


Abbildung 4.4: Anionische Umgebung der La³⁺-Kationen in den drei LaFO-Polymorphen.

Tabelle 4.4: Ausgewählte interatomare Abstände (d /pm) für das Lanthan(III)-Fluoridoxid LaFO in seinem kubischen, tetragonalen und trigonalen Polymorph.

Atompaar	kubisch	tetragonal	trigonal
$d(\text{La-F}) / \text{pm}$	250,32(1) (4×)	262,10(7) (4×)	254,9(14) (1×) 259,5(6) (3×)
$d(\text{La-O}) / \text{pm}$	250,32(1) (4×)	240,50(6) (4×)	242,0(4) (3×) 243,8(12) (1×)

4.4 NMR-Spektroskopie

Die hier gemessenen ¹⁹F-MAS-NMR-Spektren wurden an einem NMR-Spektrometer vom Typ AVANCE III 400WB der Firma Bruker-Biospin durch Dr. Michael Dyballa aufgenommen.

Mittels PXRD konnte für LaFO eine kubische Phase eindeutig identifiziert werden. Mit sehr ähnlichen Strukturformeln von F⁻ und O²⁻ kann hingegen nicht festgestellt werden, ob eine ungeordnete Verbindung im CaF₂-Typ [146, 147] oder eine geordnete im HoHO-Typ [148] vorliegt. Wie in Kapitel 4.3 beschrieben, sind die Anionen allesamt

tetraedrisch von vier La^{3+} -Kationen umgeben. In der weiteren Koordinationssphäre unterscheiden sich die Anionen dagegen, was in Abbildung 4.5 zu erkennen ist. Die Fluoridanionen sind in zweiter Koordinationssphäre jeweils von sechs weiteren Anionen oktaedrisch umgeben. Im ungeordneten CaF_2 -Typ [146, 147] sind diese zufällig angeordnet, wobei im geordneten HoHO-Typ [148] die zweite Koordinationssphäre jeweils nur aus O^{2-} -Anionen besteht. Im trigonalen LaFO bilden drei Fluoridanionen ein Dreieck auf der einen Seite und auf der anderen Seite eines aus drei Oxidationen, was auch der dreizähligen Achse in der trigonalen Elementarzelle entspricht. In der tetragonalen Phase umgeben vier weitere Fluoridanionen das zentrale F^- -Teilchen, während zwei Oxidationen dies von oben und unten koordinieren. Die ^{19}F -MAS-NMR-Spektren der drei Polymorphe von LaFO sind in Abbildung 4.6 gezeigt. Gemessen wurde bei einer Resonanzfrequenz von 376,46 MHz mit $\pi/2$ -Singelpulsanregung. Die Magic-Angle Spinningfrequenz betrug 8 kHz und die Repetitionszeit 15 Sekunden. Das Signal wurde gegen $\text{K}[\text{BF}_4]$ als Standard gemessen [153].

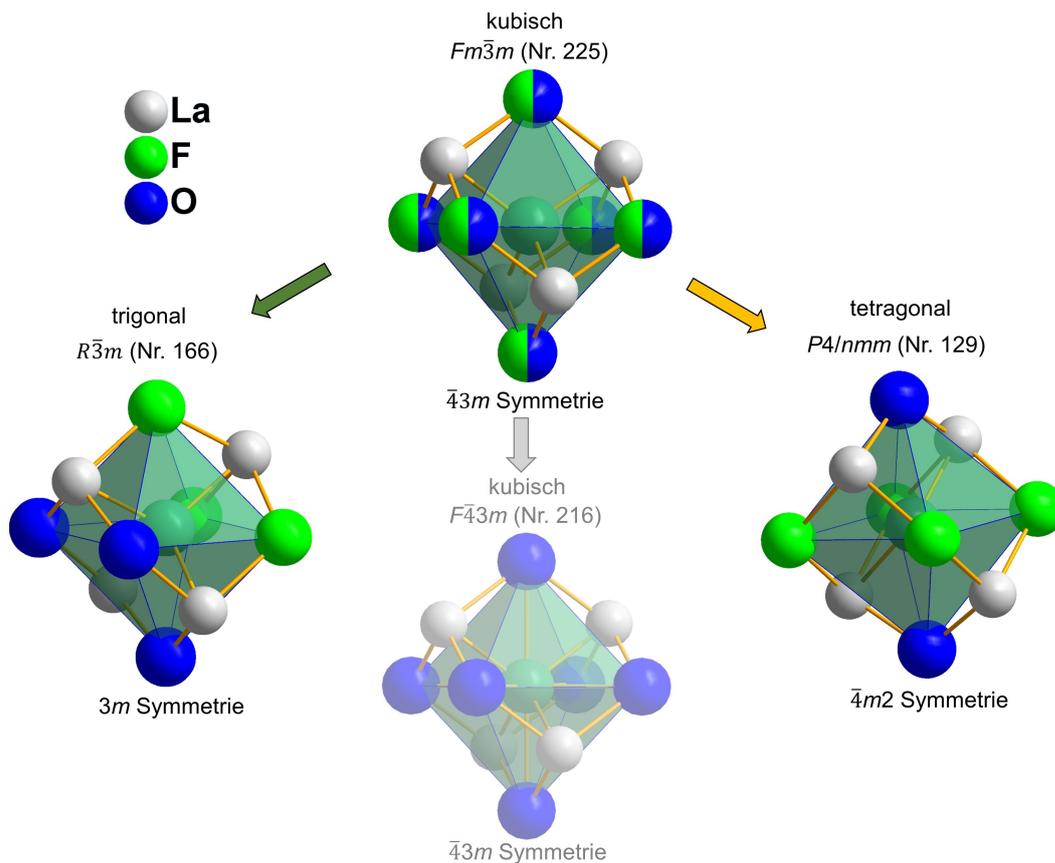


Abbildung 4.5: Erweiterte Koordinationssphäre von Anionen um die Fluoridanionen in den drei LaFO-Polymorphen.

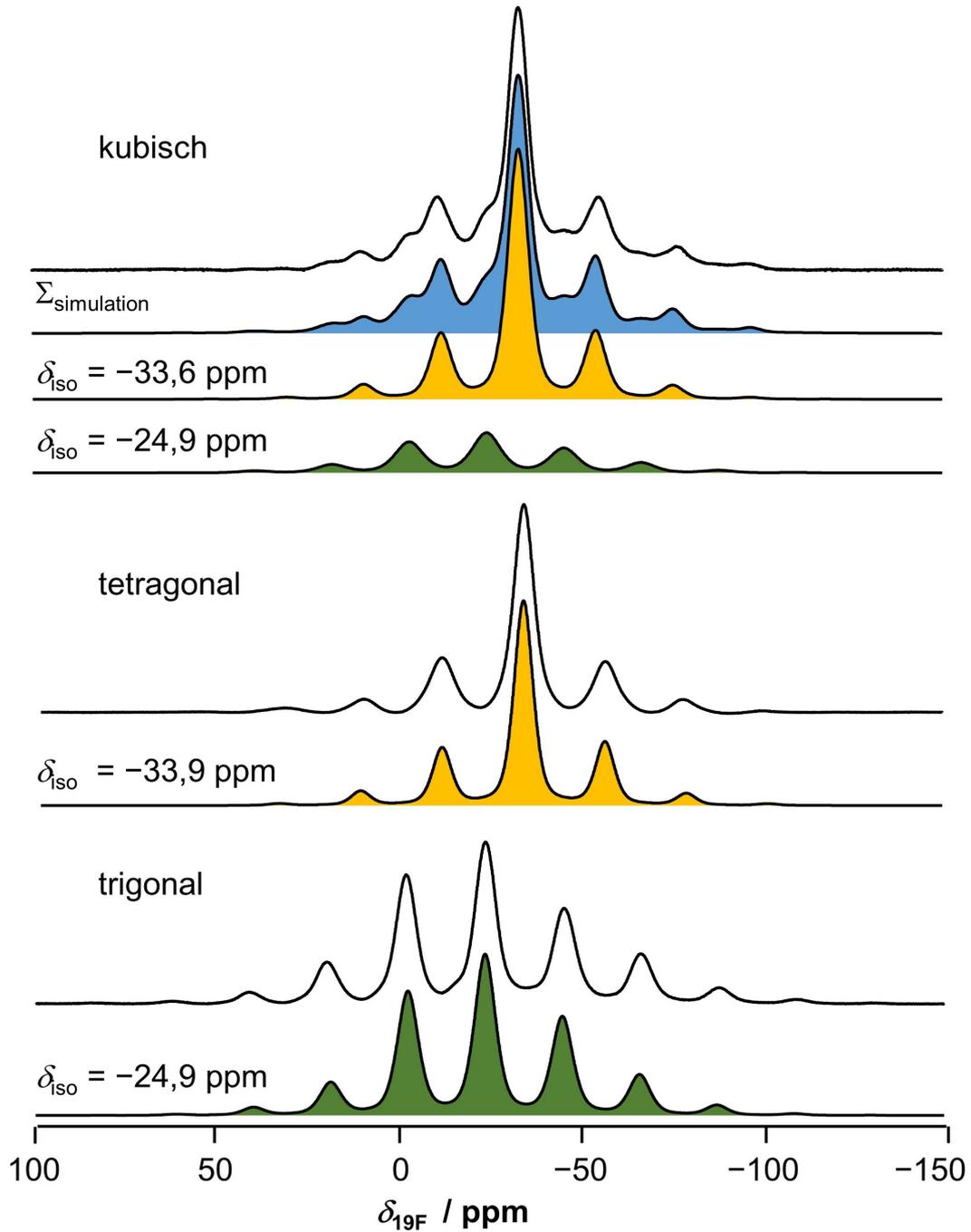


Abbildung 4.6: ^{19}F -MAS-NMR-Spektren der drei Polymorphe von LaFO (oben: kubisch, Mitte: trigonal, unten: tetragonal) mit einer Spinning-Frequenz von 8 kHz.

In Abbildung 4.6 ist zu erkennen, dass das ^{19}F -MAS-NMR-Spektrum der kubischen LaFO-Phase auf den ersten Blick wie eine Kombination aus den beiden anderen Phasen aussieht. Durch PXRD wurde allerdings festgestellt, dass die kubische Phase eine eigenständige Verbindung sein muss. Beim Betrachten der erweiterten anionischen Koordinationssphären um die Fluoridanionen in Abbildung 4.5 ist zu sehen, dass die ungeordnete Verbindung im CaF_2 -Typ [146, 147] sowohl die Umgebung des tetragonalen, als auch die des trigonalen LaFO annehmen kann. Dementsprechend wird der kubischen Form eine ungeordnete CaF_2 -Struktur [146, 147] zugeordnet, womit die geordnete HoHO-Struktur [148] ausgeschlossen werden kann. In Tabelle 4.5 sind die isotropen chemischen Verschiebungen (δ_{iso}), die Anisotropien der chemischen Verschiebungen (η_{CSA}) sowie die generellen Anisotropien ($\Delta\delta_{\text{CS}}$) der drei Polymorphe von LaFO zusammengestellt.

Tabelle 4.5: NMR-Parameter der Lanthan(III)-Fluoridoxid-Polymorphe bei einer Spinningfrequenz von 8 kHz.

LaFO-Modifikation	δ_{iso} [ppm]	η_{CSA}	$\Delta\delta_{\text{CS}}$ [ppm]	Anteil [%]
kubisch	-33,6	0,95	+34,0	72,5
	-24,9	0,80	-53,1	27,5
tetragonal	-33,9	0,87	+38,6	100
trigonal	-24,9	0,80	-53,1	100

Dabachi et al. [127] haben ebenfalls ^{19}F -MAS-NMR-Spektren von trigonalem und tetragonalem LaFO aufgenommen und chemische Verschiebungen von $-24,1$ ppm für die trigonale und $-34,1$ ppm für die tetragonale Phase gemessen, was in guter Übereinstimmung zu den Ergebnissen dieser Arbeit steht. In den ^{19}F -MAS-NMR-Spektren von *Dabachi et al.* [127] ist allerdings auch zu erkennen, dass jeweils ein geringer Anteil der anderen Phase die Hauptphase verunreinigt. Durch eine Rotationsfrequenz von 64 kHz bedingt, sind jedoch nur zwei geringe Seitenbanden vorhanden.

4.5 Lumineszenzuntersuchungen

Die hier gemessenen Lumineszenzspektren wurden durch Maria Zdończyk (M.Sc.), Dr. Joanna Cybinska und Prof. Dr. Eugeniusz Zych von der Universität Wrocław in Polen aufgenommen. Die Proben von LaFO:Eu^{3+} hatten einen Dotierungsgrad von 0,5 mol-% Eu^{3+} pro La^{3+} .

Bei Bestrahlung mit UV-Licht einer Wellenlänge von 270 nm erscheinen die Eu^{3+} -dotierten Proben aller Trimorphe von LaFO rot. Die Anregungsspektren des tetragonalen, trigonalen und kubischen LaFO:Eu^{3+} sind in Abbildung 4.7 zu sehen. Dabei lassen sich neben den typischen f-f-Übergängen des Eu^{3+} -Kations [57, 154] auch LMCT-

Banden erkennen. Diese LMCT-Banden befinden sich im Bereich von 270 nm und erscheinen um einiges intensiver als die f–f-Banden bei höheren Wellenlängen. Ähnliche Anregungsspektren sind auch für Eu^{3+} -dotiertes GdFO [22, 133] und YFO [22, 134] bekannt.

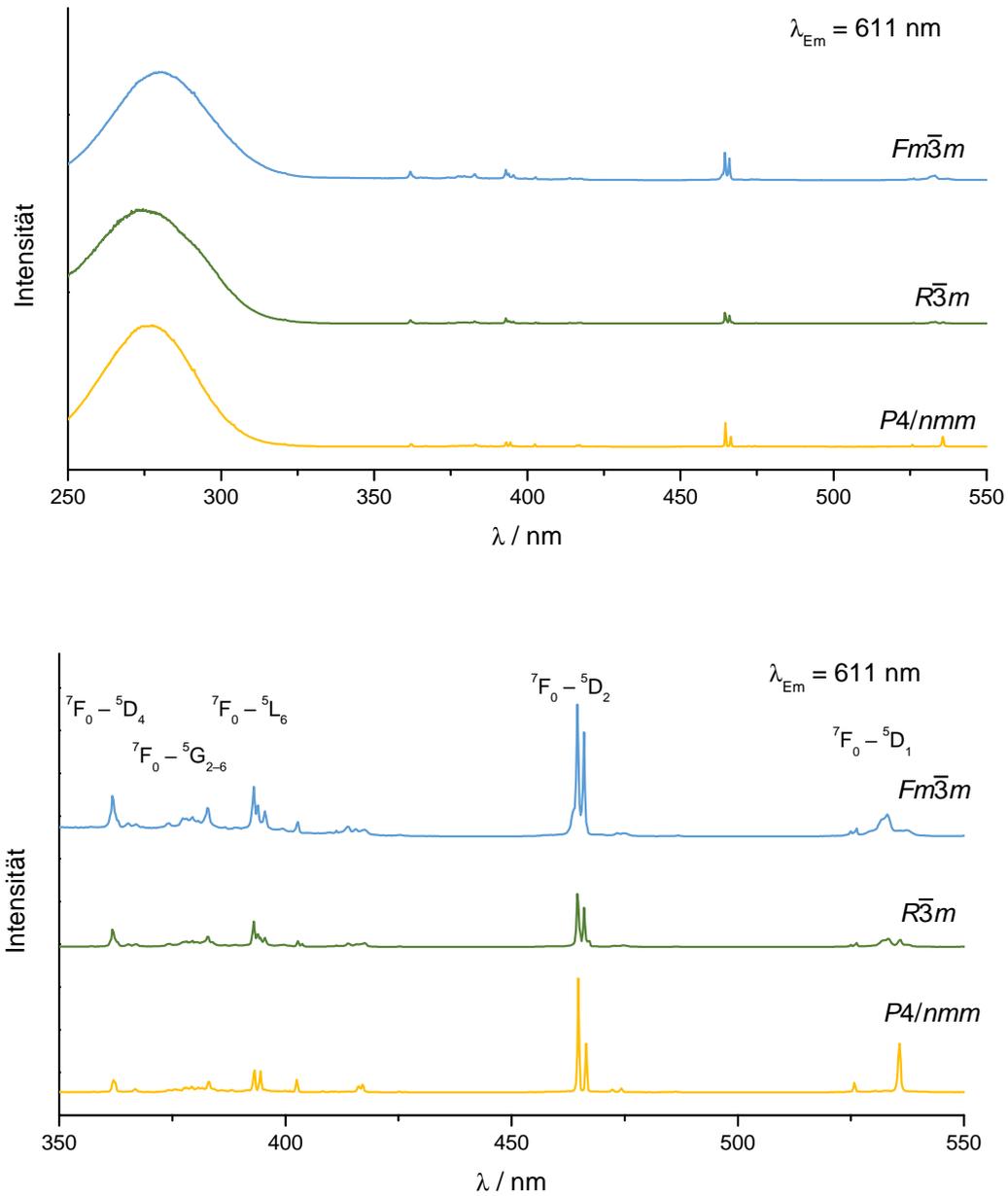


Abbildung 4.7: Zimmertemperaturanregungsspektren von kubischem, trigonalem und tetragonalem $\text{LaFO}:\text{Eu}^{3+}$ (von oben nach unten) bei einer Emissionswellenlänge von jeweils 611 nm im Bereich von 250 bis 550 nm (oberes Bild) und vergrößert im Bereich von 350 bis 550 nm (unteres Bild).

Die Emissionsspektren von kubischem, trigonalem und tetragonalem LaFO:Eu³⁺ wurden bei einer Anregungswellenlänge von 270 nm gemessen und sind in Abbildung 4.8 zu sehen. Hierbei ist zu erkennen, dass sich die Spektren der unterschiedlichen Polymorphe zwar geringfügig unterscheiden, der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergang jedoch immer dominiert, wie auch bei Eu³⁺-dotiertem GdFO und YFO [22, 133, 134].

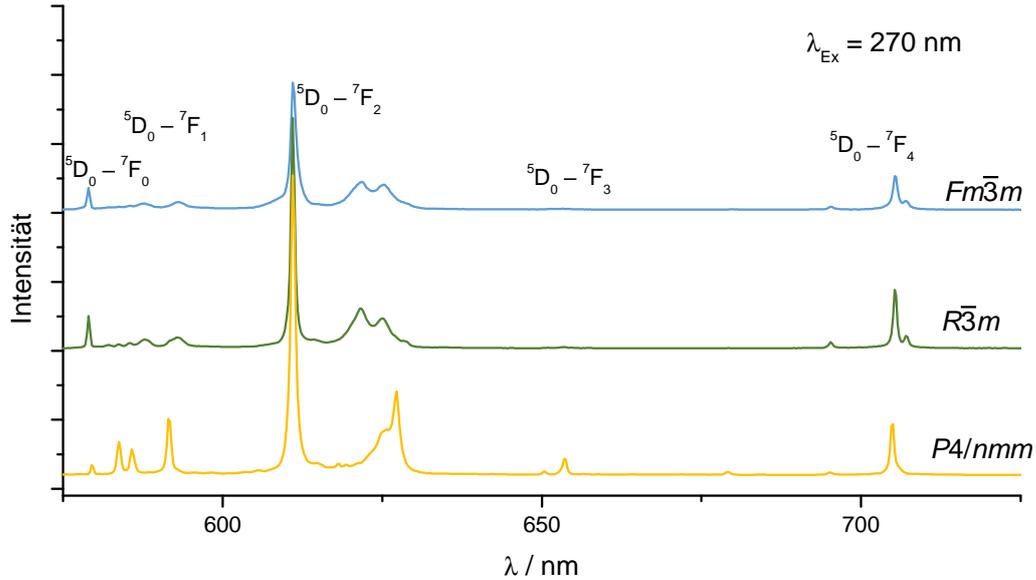


Abbildung 4.8: Zimmertemperaturemissionsspektren von kubischem, trigonalem und tetragonalem LaFO:Eu³⁺ (von oben nach unten) bei einer Anregungswellenlänge von 270 nm.

5 Ideen zur Kristallstruktur von ε -TmFO

5.1 Einleitung

Wie in Kapitel 4 beschrieben, liegt für das Lanthan(III)-Fluoridoxid LaFO eine strukturelle Trimorphie vor. Durch die Zersetzung von kristallinem LaF[CO₃] bei tieferen Temperaturen entsteht das tetragonale LaFO, das in der Raumgruppe $P4/nmm$ kristallisiert. Höhere Zersetzungstemperaturen führen zum trigonalen LaFO (Raumgruppe: $R\bar{3}m$) und sehr hohe Temperaturen lassen das kubische LaFO ($Fm\bar{3}m$) entstehen. Die Synthesebedingungen, die bei einer Mischung von Li₂[CO₃] und LaF₃ in einer evakuierten Kieselglasampulle zur Entstehung von LaF[CO₃] führen, ergeben bei Verwendung von TmF₃ kein TmF[CO₃], sondern direkt ein Thulium(III)-Fluoridoxid. Dieses wurde von *Henning* [99] als ε -TmOF bezeichnet und untersucht. Er versuchte eine *Rietveld*-Verfeinerung [85, 102] unter Annahme des Strukturmodells von YbO[OH] (Raumgruppe: $P\bar{4}2_1m$) [155]. Die Reflexe wurden gut angefitet und der Vergleich des gemessenen und des berechneten Diffraktogramms ließ erwarten, dass das Thuliumfluoridoxid TmFO in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ analog zu YbO[OH] [155] kristallisieren sollte. Bei Betrachtung der Abstände zwischen Thulium und Sauerstoff sowie Thulium und Fluor konnten auch keine unerwarteten Bindungslängen herausgelesen werden. Allerdings sieht sich das F⁻-Anion in der Verfeinerung von *Henning* selbst in einem kritischen Abstand von unter 200 pm [99]. Entsprechend wurde in dieser Arbeit erneut versucht, ε -TmFO zu synthetisieren, um die Kristallstruktur besser lösen zu können.

5.2 Synthese

Für die Synthese von ε -TmFO wurde analog zur Darstellung von CeF[CO₃] (Kapitel 3) vorgegangen, die zuvor schon von *Glaser* und *Meyer* [101] sowie *Henning* [99] im Sinne einer partiellen Metathesereaktion durchgeführt wurde. Hierbei wird eine Mischung aus Thulium(III)-Fluorid (TmF₃) und Lithiumoxocarbonat (Li₂[CO₃]) im molaren Verhältnis von 1 zu 1,15 in einer Glasampulle bei 450 °C über Nacht getempert. Die Verwendung von Natriumoxocarbonat (Na₂[CO₃]) führt prinzipiell zum selben Ergebnis, wie bei der Verwendung von Lithiumoxocarbonat. Anstatt TmF[CO₃] entsteht hierbei nach Gleichung 5.1 Thulium(III)-Fluoridoxid (TmFO), Lithiumfluorid (LiF)

und Kohlenstoffdioxid (CO_2). Das Lithiumfluorid kann anschließend zusammen mit dem überschüssigen Lithiumoxocarbonat ($\text{Li}_2[\text{CO}_3]$) mit demin. Wasser ausgewaschen werden kann.



Die Reflexe der Pulverdiffraktogramme des nach Gleichung 5.1 erhaltenen Thuliumfluoridoxids weisen eine Halbwertsbreite von etwa $0,3^\circ$ am $[111]$ -Reflex bei $28,4^\circ$ auf. Zum Vergleich zeigt der $[111]$ -Reflex bei $26,7^\circ$ des kubischen LaFO nur eine Halbwertsbreite von $0,1^\circ$ (Abbildung 4.1, Kapitel 4.3). Durch Synthese bei höheren Temperaturen wurde versucht, Pulverdiffraktogramme von TmFO zu erhalten, die schmalere Reflexe haben, um bessere Resultate in der *Rietveld*-Verfeinerung [85, 102] zu erhalten. Höhere Temperaturen führten allerdings zu einer anderen Phase von Thuliumfluoridoxid, die in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}m$ analog zu LaFO und YFO [149] kristallisiert.

5.3 Diskussion über die Kristallstruktur

Das gemessene Pulverdiffraktogramm von bei 450°C synthetisiertem Thuliumfluoridoxid zeigt große Ähnlichkeiten zu dem des tetragonalen LaFO (Abbildung 4.1, Kapitel 4.3). Abbildung 5.1 stellt das gemessene Pulverdiffraktogramm des bei 450°C synthetisierten Thuliumfluoridoxids TmFO, sowie die *Rietveld*-Verfeinerung in der Struktur von tetragonalem LaFO (Raumgruppe: $P4/nmm$) mit den verfeinerten Zellparametern $a = 386,671(11)$ und $c = 536,50(2)$ pm dar.

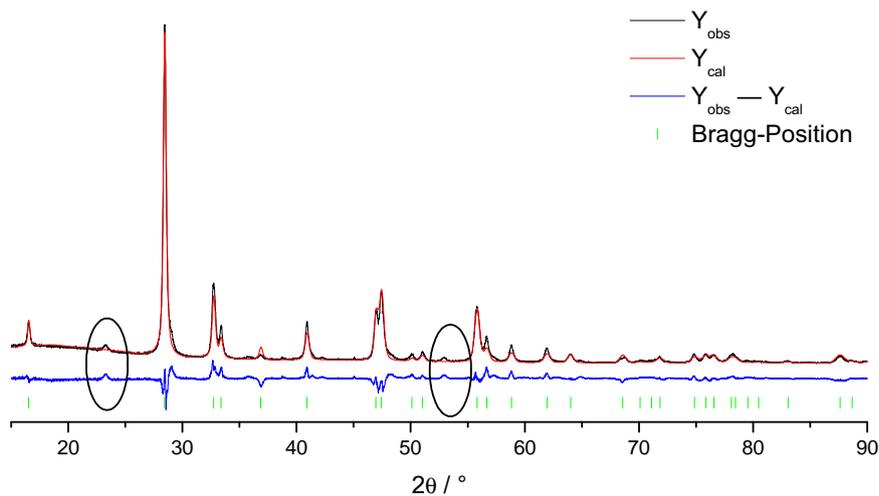


Abbildung 5.1: Graphische Darstellung der *Rietveld*-Verfeinerung von TmFO im Bereich von 15 bis 90° unter Verwendung des Strukturmodells von tetragonalem LaFO ($a = 386,671(11)$ und $c = 536,50(2)$ pm). Verwendet wurde $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung am STOE Stadi-P mit linearem PSD-Detektor in Transmissionsgeometrie. Ovale bei 23 und 53° zeigen gemessene Reflexe, die nicht in das Profil der Verfeinerung passen.

Dabei ist allerdings zu erkennen, dass sowohl bei 23° , als auch bei 53° ein Reflex gemessen wurde, der nicht im simulierten Pulverdiffraktogramm vorkommt. Entsprechend ist anzunehmen, dass die Struktur von ε -TmFO nicht mit jener des tetragonalen LaFO in der Raumgruppe $P4/nmm$ übereinstimmt. Durch Wahl einer neuen Elementarzelle, deren a -Achse um 45° relativ zur alten gedreht und um $\sqrt{2}$ länger ist, bleiben manche Reflexpositionen erhalten und werden einem anderen hkl -Wert zugeordnet. Auch an zusätzlichen 2Θ -Werten sind dadurch weitere Reflexe möglich. Die Erzeugung der nächstgrößeren Elementarzelle mit $a = 546,77(3)$ und $c = 536,57(4)$ pm ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Diese Elementarzelle spiegelt aber den Strukturvorschlag von Henning [99] in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ wieder.

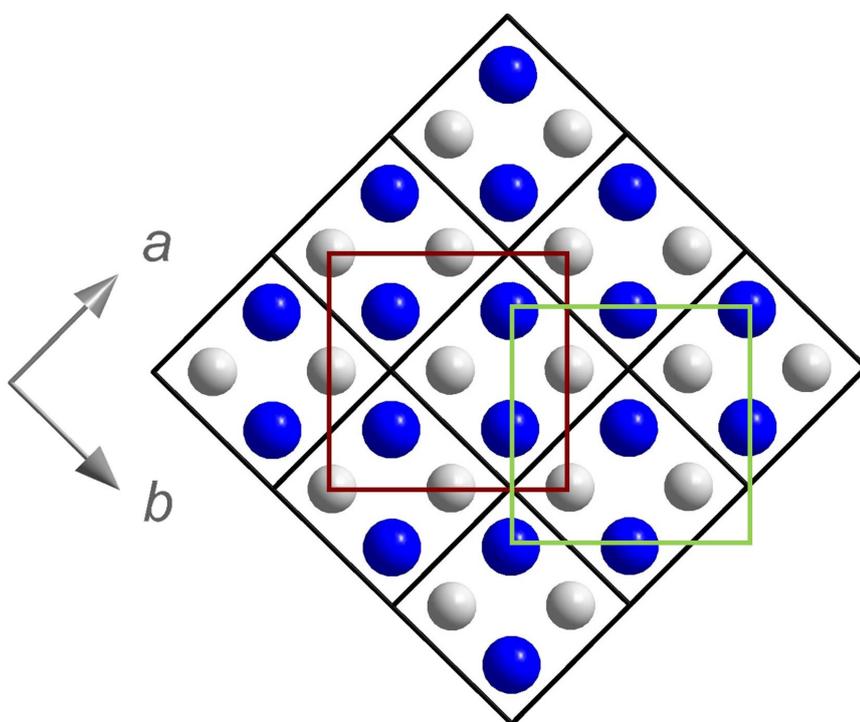


Abbildung 5.2: Graphische Darstellung der Elementarzelle von TmFO unter Verwendung des Strukturmodells von tetragonalem LaFO ($a = 386,671(11)$ und $c = 536,50(2)$ pm), sowie mögliche Aufstellungen der nächstgrößeren tetragonalen Elementarzelle mit $a = 546,77(3)$ und $c = 536,57(4)$ pm (grün und rot) entlang der c -Achse.

In der Elementarzelle mit den Abmessungen $a = 546,77(3)$ und $c = 536,57(4)$ pm wurde versucht, die Struktur analog zu Henning [99] in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ zu verfeinern. Abbildung 5.3 zeigt das hierfür gemessene Pulverdiffraktogramm von Thulium(III)-Fluoridoxid TmFO, sowie die *Rietveld*-Verfeinerung [85, 102] in der Struktur, die von Henning [99] in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ vorgeschlagen wurde. Dabei passt das berechnete Diffraktogramm deutlich besser zum gemessenen Diffraktogramm,

als in der vorigen Verfeinerung. Die Elementarzelle des Thulium(III)-Fluoridoxids in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ ist in Abbildung 5.4 gezeigt. Das Thulium(III)-Kation ist hierbei von sieben Anionen so koordiniert, dass vier Oxidationen ein Viereck bilden und an der gegenüberliegenden Seite ein Dreieck aus Fluoridanionen entsteht. Die O^{2-} -Anionen sind von jeweils vier Tm^{3+} -Kationen verzerrt oktaedrisch umgeben und die F^- -Anionen in Form eines Dreiecks aus Tm^{3+} -Kationen. Hierbei ist auch direkt der Fehler an der Verfeinerung zu erkennen, da in einem Abstand von nur 90 pm das nächste Fluoridteilchen sitzt. Die Polyeder sind in Abbildung 5.5 gezeigt. Für die Fluoridoxide des Yttriums, aber auch anderer Seltenerdmetalle aus dem hinteren Lanthanoidenbereich, sind *Vernier*-Phasen, wie etwa $Y_5F_7O_4$ [23, 135–137], $Y_6F_8O_5$ [24, 25, 137] und $Y_7F_9O_6$ [30, 137–140], aber auch $Gd_4F_6O_3$ [26, 27], $Er_3F_5O_2$ [141], $Lu_3F_5O_2$ [142], $Lu_6F_8O_5$ [28] und $Lu_7F_9O_6$ [29, 30, 143] bekannt, die ebenfalls ein ähnliches Pulverdiffraktogramm zeigen, aber von der *SEFO*-Stöchiometrie (1:1:1) abweichen. Abbildung 5.7 zeigt die *Rietveld*-Verfeinerungen [85, 102] der vermeintlichen TmFO-Phase in der Kristallstruktur von $Y_5F_7O_4$ (Raumgruppe: *Abm2*; $a = 536,96(3)$, $b = 2741,40(16)$, $c = 546,00(4)$ pm), $Y_6F_8O_5$ (Raumgruppe: *Pbcm*; $a = 537,04(5)$, $b = 547,87(8)$, $c = 3279,1(4)$ pm) und $Y_7F_9O_7$ (Raumgruppe: *Abm2*; $a = 537,09(3)$, $b = 3821,8(2)$, $c = 548,79(4)$ pm).

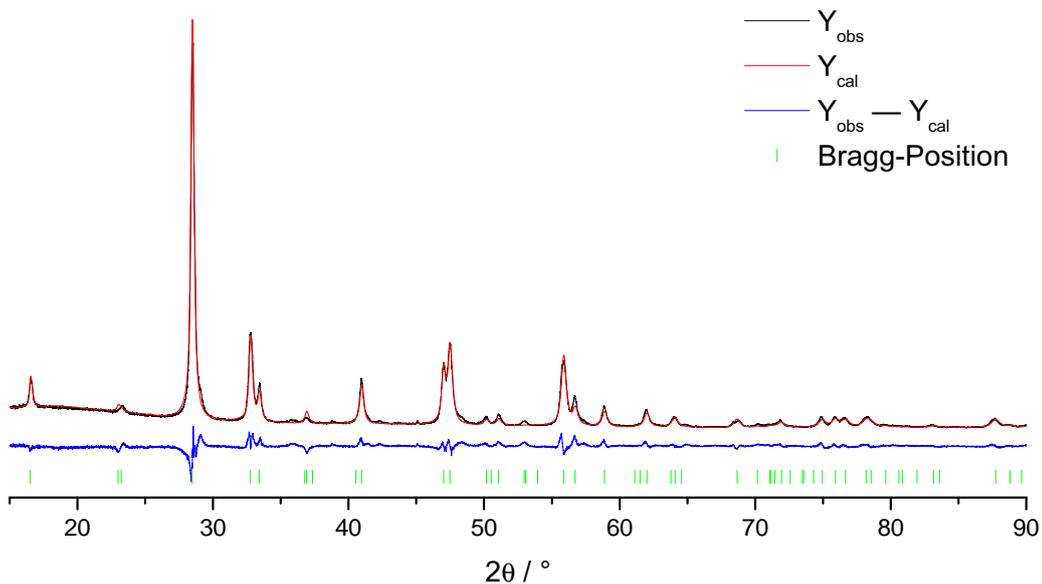


Abbildung 5.3: Graphische Darstellung der *Rietveld*-Verfeinerung von ε -TmFO im Bereich von 15 bis 90° unter Verwendung des vorgeschlagenen Strukturmodells von *Henning* [99] in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ ($a = 546,30(1)$ und $c = 535,99(2)$ pm). Verwendet wurde $Cu-K_{\alpha 1}$ -Strahlung am STOE Stadi-P mit linearem PSD-Detektor in Transmissionsgeometrie.

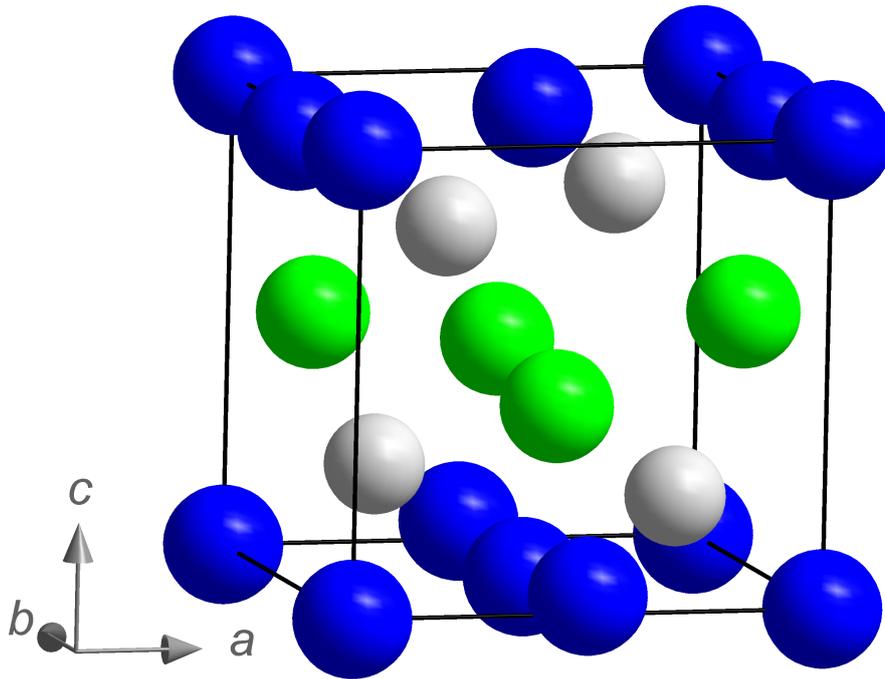


Abbildung 5.4: Elementarzelle von ϵ -TmFO unter Verwendung des vorgeschlagenen Strukturmodells von *Henning* [99] in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ ($a = 546,30(1)$ und $c = 535,99(2)$ pm).

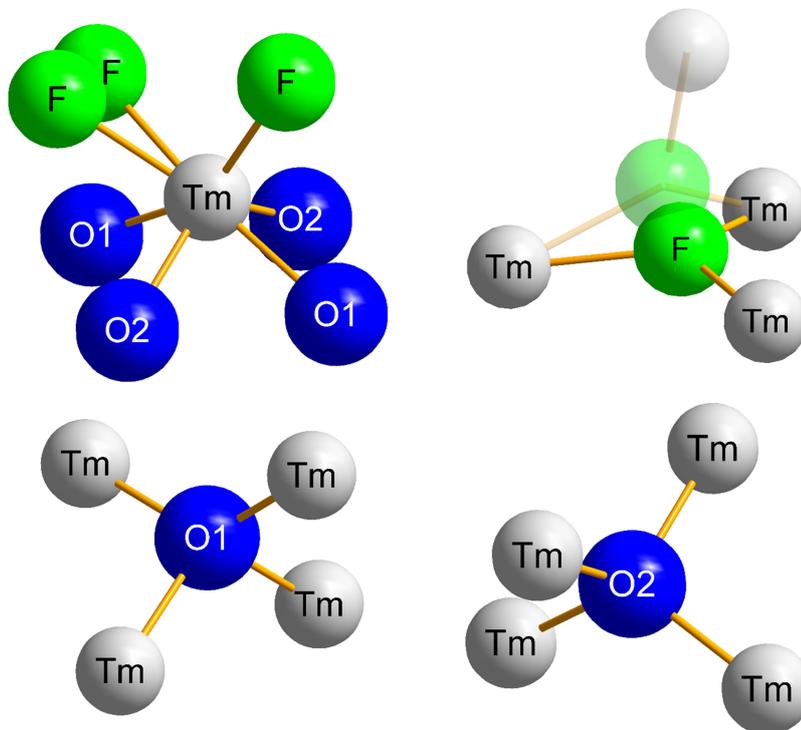


Abbildung 5.5: Koordinationspolyeder von ϵ -TmFO unter Verwendung des vorgeschlagenen Strukturmodells von *Henning* [99] in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ ($a = 546,30(1)$ und $c = 535,99(2)$ pm).

Die *Vernier*-Phasen weisen jeweils zwei kurze Achsen von rund 535 und 545 pm analog zur tetragonalen Elementarzelle von ε -TmFO in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ auf. Die dritte Achse entspricht mit 2741,40(16) pm für $\text{Tm}_5\text{O}_4\text{F}_7$, 3279,1(4) pm für $\text{Tm}_6\text{F}_8\text{O}_5$ und 3821,5(4) pm für $\text{Tm}_7\text{F}_9\text{O}_6$ dem 5-, 6- und 7-fachen einer Elementarzelle von ε -TmFO in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$. Durch die entsprechende Vervielfachung der Elementarzelle entstehen auch mehr *Wyckoff*-Lagen, die mehr strukturellen Freiheitsgraden entsprechen. In Abbildung 5.7 ist gut zu erkennen, dass es mehr mögliche Reflexe gibt, als für die Zelle der Strukturlösung in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$. Entsprechend wurden die Atompositionen nicht verfeinert, sondern nur die Reflexpositionen sowie die Form der Reflexe. Es ist zu erkennen, dass das berechnete Diffraktogramm für das Modell $\text{Tm}_5\text{F}_7\text{O}_4$ mit $a = 536,96(3)$, $b = 2741,40(16)$, $c = 546,00(4)$ pm in der Raumgruppe $Abm2$ die beste Übereinstimmung ergibt. Dies spiegelt sich auch in den Gütewerten der Verfeinerung wider (Tabelle 5.1). Die Elementarzellen von ε -TmFO, $\text{Tm}_5\text{F}_7\text{O}_4$, $\text{Tm}_6\text{F}_8\text{O}_5$ und $\text{Tm}_7\text{F}_9\text{O}_6$ sind in Abbildung 5.6 gezeigt.

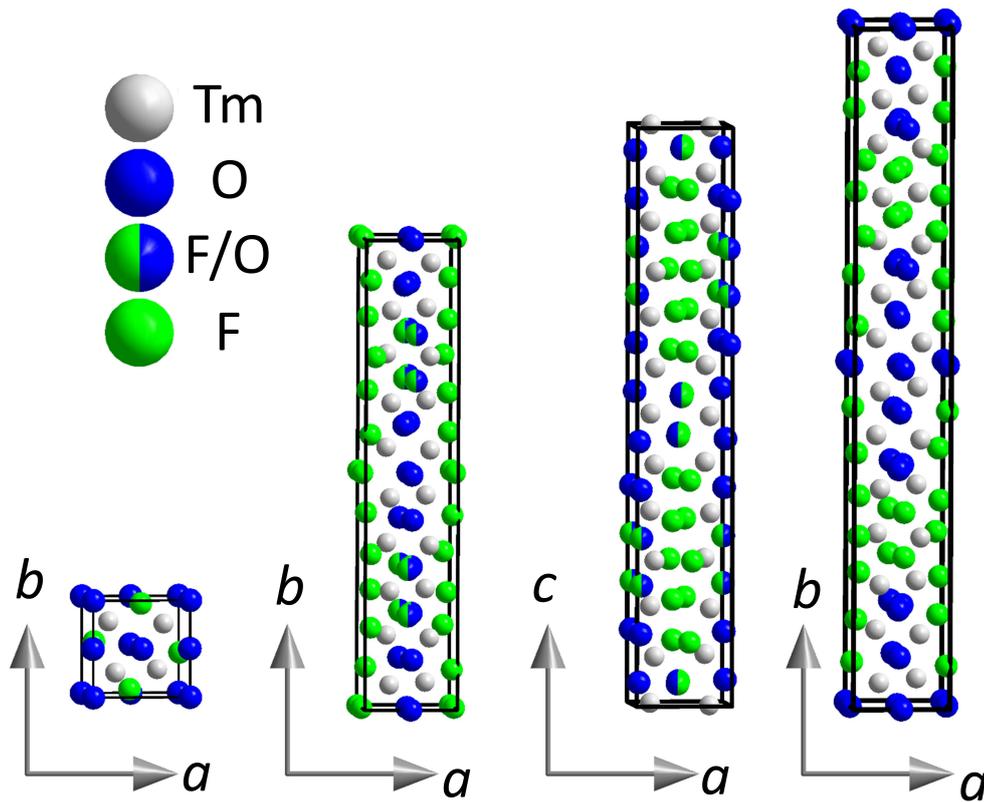


Abbildung 5.6: Elementarzellen von ε -TmFO unter Verwendung des vorgeschlagenen tetragonalen Strukturmodells von *Henning* [99] in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ (links), $\text{Tm}_5\text{F}_7\text{O}_4$ (Mitte links), $\text{Tm}_6\text{F}_8\text{O}_5$ (Mitte rechts) und $\text{Tm}_7\text{F}_9\text{O}_6$ (rechts).

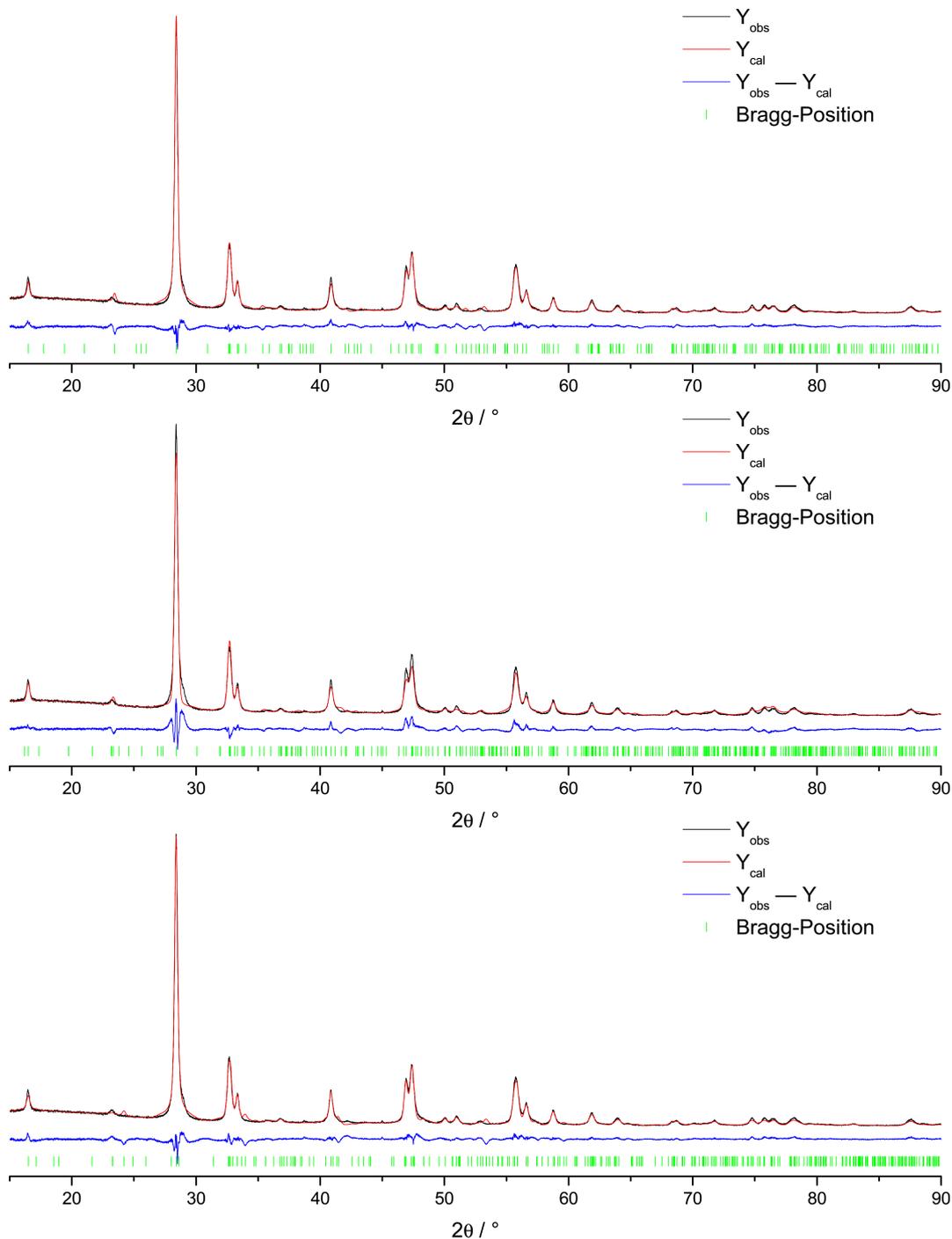


Abbildung 5.7: Graphische Darstellung der *Rietveld*-Verfeinerung von TmFO im Bereich von 15 bis 90° unter Verwendung des Strukturmodells von $Y_5F_7O_4$ [23, 135–137] (Raumgruppe: $Abm2$; $a = 536,96(3)$, $b = 2741,40(16)$, $c = 546,00(4)$ pm) (oben), $Y_6F_8O_5$ [24, 25, 137] (Raumgruppe: $Pbcm$; $a = 537,04(5)$, $b = 547,87(8)$, $c = 3279,1(4)$ pm) (Mitte) und $Y_7F_9O_6$ [30, 137–140] (Raumgruppe: $Abm2$; $a = 537,09(3)$, $b = 3821,8(2)$, $c = 548,79(4)$ pm) (unten). Verwendet wurde Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung am STOE Stadi-P mit linearem PSD-Detektor in Transmissionsgeometrie.

Tabelle 5.1: Kristallographische Daten der *Rietveld*-Verfeinerungen von Thulium(III)-Fluoridoxid (TmFO) in der Tieftemperaturmodifikation des LaFO (Raumgruppe: $P4/mmm$), im Strukturmodell von *Hemming* [99] in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ (ϵ -TmFO), sowie als $\text{Tm}_5\text{F}_7\text{O}_4$, $\text{Tm}_6\text{F}_8\text{O}_5$ und $\text{Tm}_7\text{F}_9\text{O}_6$.

Verbindung	T-TmFO	ϵ -TmFO	$\text{Tm}_5\text{F}_7\text{O}_4$ weiß	$\text{Tm}_6\text{F}_8\text{O}_5$	$\text{Tm}_7\text{F}_9\text{O}_6$
Farbe					
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppentyp	$P4/mmm$ (Nr. 129)	$P\bar{4}2_1m$ (Nr. 113)	$Abm2$ (Nr. 39)	$Pbcm$ (Nr. 57)	$Abm2$ (Nr. 39)
Strukturtyp	LT-LaFO	YbO[OH] [155]	$\text{Y}_5\text{F}_7\text{O}_4$ [23, 135–137]	$\text{Y}_6\text{F}_8\text{O}_5$ [24, 25, 137]	$\text{Y}_7\text{F}_9\text{O}_6$ [30, 137–140]
Zellparameter					
a / pm	386,671(11)	546,30(2)	536,96(3)	537,04(5)	537,09(3)
b / pm	$= a$	$= a$	2741,40(16)	547,87(8)	3821,8(2)
c / pm	536,50(2)	535,99(2)	546,00(4)	3279,1(4)	548,79(4)
c/a	1,387	0,981	$b/a = 5,105$	$c/a = 6,106$	7,116
Zahl der Formel-	2	4	4	4	4
einheiten, Z					
Röntgendichte, D_x	8,443	8,468	8,608	8,555	8,547
in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$					
molares Volumen, V_m in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$					
Winkelbereich, 2θ in $^\circ$			15 – 90		
Diffraktometer			STOE Stadi-P mit PSD-Detektor		
Analysestrahlung			Cu- $K\alpha_1$ ($\lambda = 154,06$ pm)		
Strukturverfeinerung			FULLPROF [85, 102]		
R_p	10,4	8,62	7,71	10,30	7,93
R_{wp}	14,5	11,7	11,5	15,0	12,3
R_{exp}	4,2	4,16	4,2	4,17	4,16
χ^2	12,1	7,97	7,55	12,9	8,76

5.4 Hochtemperaturphase von TmFO

Wie in Kapitel 5.2 beschrieben, weisen die Pulverdiffraktogramme von TmFO, das bei 450 °C synthetisiert wurde, breite Reflexe auf. Bei Synthesetemperaturen von mehr als 450 °C und der thermischen Nachbehandlung bei höheren Temperaturen entstand stets eine trigonale Phase von TmFO, die analog zu LaFO in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ verfeinert werden konnte. Abbildung 5.8 zeigt das gemessene Pulverdiffraktogramm einer TmFO-Probe, die über Nacht bei 800 °C getempert wurde, sowie die *Rietveld*-Verfeinerung [85, 102] in der Struktur des trigonalen LaFO mit den verfeinerten Zellparametern $a = 376,628(3)$ und $c = 1872,66(3)$ pm.

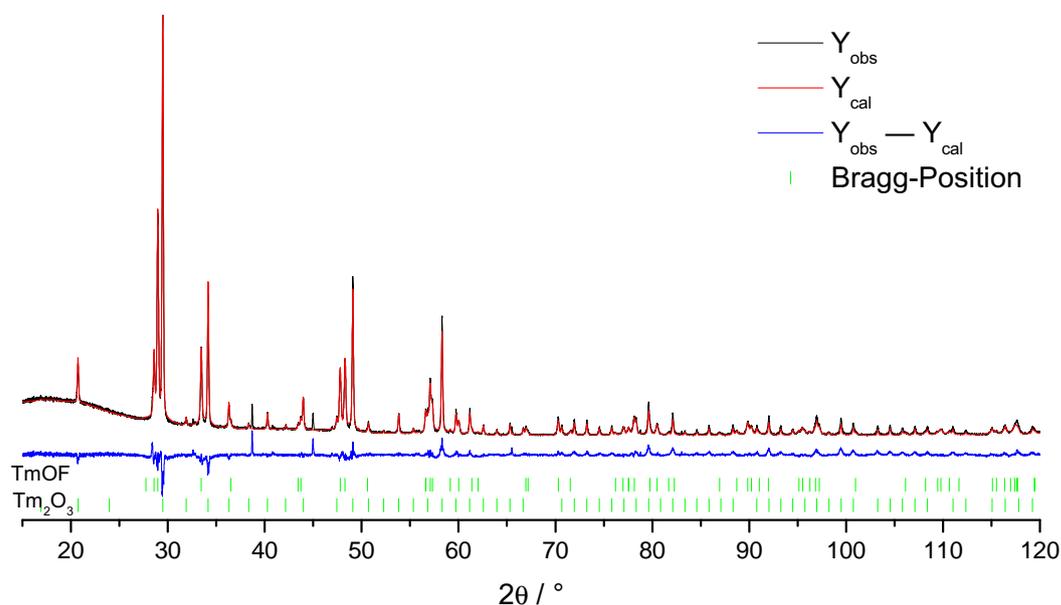


Abbildung 5.8: Graphische Darstellung der *Rietveld*-Verfeinerung der Hochtemperaturphase von TmFO unter Verwendung des Strukturmodells von trigonalem LaFO ($a = 376,628(3)$ und $c = 1872,66(3)$ pm) sowie der zweiten Phase Tm₂O₃ (*Bixbyit*-Typ [156]) im Bereich von 15 bis 120°. Verwendet wurde Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung am STOE Stadi-P mit linearem PSD-Detektor in Transmissionsgeometrie.

Dabei haben sich Teile der TmFO-Probe durch Austausch von Oxidationen aus dem Tiegel mit Fluoridanionen aus der Probe zu Tm₂O₃ im kubischen *Bixbyit*-Typ [156] umgewandelt, was als zweite Phase im Pulverdiffraktogramm zu erkennen ist. Nach einer entsprechend langen Temperaturbehandlung und einer Probe, die den Tiegel möglichst komplett berührt, ist nur noch der *Bixbyit*-Typ von Tm₂O₃ [156] zu finden. Die Bildung einer fluoridanionenfreien Phase konnte auch über EDS nachgewiesen werden. Die kristallographischen Daten von Thulium(III)-Fluoridoxid (HF-TmFO)

sind in Tabelle 5.2 zu sehen und die Lageparameter werden in Tabelle 5.3 gezeigt. Auf eine Strukturbeschreibung der Hochtemperaturphase von Thulium(III)-Fluoridoxid (HT-TmFO) wird an dieser Stelle verzichtet, da diese schon in Kapitel 4.3 für die analoge Lanthanverbindung (HT-LaFO) beschrieben wurde.

Tabelle 5.2: Kristallographische Daten der Hochtemperaturphase von Thulium(III)-Fluoridoxid (HT-TmFO) nach der *Rietveld*-Verfeinerung mit Tm_2O_3 im *Bixbyit*-Typ als Nebenphase.

Verbindung	HT-TmFO
Farbe	weiß
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppentyp	$R\bar{3}m$ (Nr. 166)
Strukturtyp	YFO [149]
Zellparameter	
a / pm	376,628(3)
c / pm	1872,66(3)
c/a	4,972
Zahl der Formeleinheiten, Z	6
Röntgendichte, D_x in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	8,832
molares Volumen, V_m in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	
Winkelbereich, 2θ in $^\circ$	10 – 120
Diffraktometer	STOE Stadi-P mit PSD-Detektor
Analysestrahlung	$\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 154,06$ pm)
Strukturlösung und -verfeinerung	FULLPROF [85, 102]
R_p	7,02
R_{wp}	10,2
R_{exp}	3,87
χ^2	6,96

Tabelle 5.3: Lageparameter, *Wyckoff*-Positionen und Symmetrieelemente der Hochtemperaturphase von Thulium(III)-Fluoridoxid (HT-TmFO) (Raumgruppe: $R\bar{3}m$) nach der *Rietveld*-Verfeinerung mit Tm_2O_3 im *Bixbyit*-Typ als Nebenphase.

Atom	<i>Wyckoff</i> -Lage	Symmetrie	x/a	y/b	z/c
Tm	$6c$	$3m$	0	0	0,24168(8)
F	$6c$	$3m$	0	0	0,3690(6)
O	$6c$	$3m$	0	0	0,1191(8)

5.5 Zellparameter der Fluoridoxide ε -SEFO-Phasen ($SE = Ho, Er, Yb, Lu$) in der Struktur von $Tm_5F_7O_4$

Analog zur Synthese von TmFO (Kapitel 5.2) konnten auch die Verbindungen HoFO, ErFO, YbFO und LuFO synthetisiert werden. Da die Röntgendiffraktogramme dieser ε -SEFO-Phasen jeweils große Ähnlichkeiten zu jenem von ε -TmFO hatte, wurden die Zellparameter ebenfalls in der Struktur von " ε -TmFO" (besser: $Tm_5F_7O_4$) verfeinert und sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Die großen Unterschiede in den Gütewerten stammen von Nebenphasen, die allerdings die Zellparameter der Hauptphase nicht negativ beeinflussen.

Tabelle 5.4: Zellparameterverfeinerung von ε -SEFO-Phasen mit $SE = Ho, Er, Yb$ und Lu in der Struktur von $Tm_5F_7O_4$.

Verbindung	$Ho_5F_7O_4$	$Er_5F_7O_4$	$Yb_5F_7O_4$	$Lu_5F_7O_4$
Kristallsystem	orthorhombisch			
Raumgruppentyp	$Abm2$ (Nr. 39)			
Strukturtyp	$Y_5F_7O_4$ [23, 135–137]			
Zellparameter				
a / pm	543,15(11)	540,53(3)	534,35(2)	531,60(3)
b / pm	2757,0(12)	2739,89(17)	2718,31(13)	2709,55(15)
c / pm	549,3(3)	550,16(4)	546,17(3)	544,51(3)
c/a	1,011	1,018	1,022	1,024
b/c	5,019	4,980	4,977	4,976
Zahl der Formeleinheiten, Z	4			
Röntgendichte, D_x in $g \cdot cm^{-3}$	8,250	8,424	8,894	9,077
molares Volumen, V_m in $cm^3 \cdot mol^{-1}$	15 – 90			
Winkelbereich, 2θ in $^\circ$	15 – 90			
Diffraktometer	STOE Stadi-P mit PSD-Detektor			
Analysestrahlung	Cu- $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 154,06$ pm)			
Zellparameterverfeinerung	FULLPROF [85, 102]			
R_p	19,4	15,1	16,0	17,4
R_{wp}	27,6	22,0	23,7	22,0
R_{exp}	7,08	13,64	11,35	9,11
χ^2	15,2	2,60	4,37	5,81

6 Die Polymorphe des Lanthan(III)-Fluoridselenids LaFSe

6.1 Einführung

Die ternären Seltenerdmetall(III)-Fluoridselenide wurden in den 1970er Jahren von *Dung* und *Dagron* entdeckt [157–159]. Neben der 1:1:1-Stöchiometrie vom Formeltyp $SEFSe$ sind auch Verbindungen mit der Stöchiometrie SE_2F_4Se bekannt [158, 160]. Während für LaFSe zwei Polymorphe experimentell hergestellt werden konnten, sind die Seltenerdmetall(III)-Fluoridselenide mit $SE = Ce - Nd, Sm$ und Gd nur in der PbFCl-Struktur [161] analog zu den Seltenerdmetall(III)-Fluoridsulfiden $SEFS$ [162–167] bekannt [159]. Als einziger bisher bekannter Vertreter der Seltenerdmetall(III)-Fluoridselenide kristallisiert die Hochtemperaturphase von LaFSe in der CeHSe-Struktur [168]. Durch empirische und ab initio Methoden konnten im Zuge dieser Arbeit durch eine Kooperation mit *Dejan Zagorac*, *Jelena Zagorac* und *J. Christian Schön* weitere Polymorphe von LaFSe vorausgesagt werden, die jedoch bisher experimentell nicht zugänglich waren. Die experimentell zugänglichen Polymorphe werden als A- und B-Typ bezeichnet. Die vorhergesagten, aber experimentell nicht zugänglichen C- und D-Typ-Formen von LaFSe sind isostrukturell zu CeHTe [169] und LaPtSi [170]. Drei weitere Polymorphe werden mit *nf1* bis *nf3* bezeichnet. Dies steht für *not favourable*, da diese Phasen für eher unwahrscheinlich erachtet werden.

Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden teilweise zuvor schon in der Zeitschrift Crystal Growth & Design veröffentlicht [171, 172].

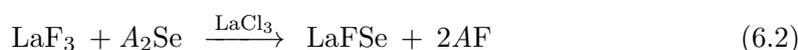
6.2 Synthese

Welche Phase des Lanthan(III)-Fluoridselenides (LaFSe) entsteht, hängt von den Synthesebedingungen ab. Im Zuge dieser Arbeit konnten nur der A-Typ und der B-Typ synthetisiert werden. Die tetragonale LaFSe-Phase (A-Typ) kristallisiert im PbFCl-Typ [161] mit der Raumgruppe $P4/nmm$ und konnte analog zur Synthese von *Schleid* [162] für die Seltenerdmetall(III)-Fluoridsulfide $SEFS$ nach Reaktionsgleichung 6.1 synthetisiert werden. Hierbei wurde NaCl als Flussmittel bei einer Temperatur

von 850 °C verwendet, um Einkristalle zu erhalten.



Alternativ kann der A-Typ von LaFSe auch schon bei 400 °C synthetisiert werden, indem eine Mischung aus LiCl und KCl als Flussmittel benutzt wird. Durch Verwendung des Flussmittels CsI bei einer Temperatur von 800 °C entsteht dagegen der B-Typ des Lanthan(III)-Fluoridselenids, genauso wie bei der Verwendung eines Hochfrequenzofens bei Temperaturen von weit über 1000 °C ohne Flussmittel, jeweils in Form von kristallinem Pulver. Eine Metathesereaktion von LaCl₃, LaF₃ und Li₂Se oder Na₂Se bei 900 °C führt ebenfalls zum A-Typ unter Bildung von LiCl, NaCl, LiF oder NaF als Kopplungsprodukt (Reaktionsgleichung 6.2).



Als Nebenprodukt bilden sich dabei teilweise Einkristalle von La₂F₄Se in der Ce₂F₄Se-Struktur [158, 171].

Für alle Synthesen der Lanthan(III)-Fluoridselenide wurden die Edukte in einer Argon-Glovebox in eine Niobampulle eingewogen, die anschließend am Lichtbogenschweißgerät verschlossen und in einer evakuierten Kieselglasampulle zur Reaktion gebracht wurde. Die entstandenen luft- und wasserstabilen Produkte können mit Hilfe von Wasser gewaschen und somit vom chloridischen Flussmittel, Alkalimetallfluoriden oder CsI befreit werden.

6.3 Kristallographische Daten und Kristallstruktur- beschreibung

Die Struktur des B-Typs von LaFSe und auch von La₂F₄Se wurden anhand von Einkristalldaten von *Grossholz* [164] und *Wolf* [160] gelöst und sind in deren Arbeiten zu finden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden der A- und B-Typ jeweils anhand von Pulverdaten verfeinert. A-LaFSe kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe *P4/nmm* mit $a = 413,64(1)$ und $c = 713,59(2)$ pm ($c/a = 1,725$) mit $Z = 2$. Diese Zellparameter weichen nur um weniger als 0,3 % ($a = 413,79(3)$ pm und $c = 715,24$ pm) von denen von *Grossholz* [164] ab. Durch einen Ionenradius von 198 pm für Se²⁻ im Vergleich zu 184 pm für S²⁻ (jeweils für die Koordinationszahl 6) ist es auch nicht verwunderlich, dass die Zellparameter von A-LaFSe um 2,3 % größer sind als die des analogen Lanthan(III)-Fluoridsulfides LaFS ($a = 404,38(4)$ pm und $c = 700,41(7)$ pm) [162]. B-LaFSe kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe *P6₃/mmc* mit $a = 421,602(2)$ und $c = 818,163(7)$ pm ($c/a = 1,941$) für $Z = 2$ und ist der bisher einzige bekannte

Vertreter der Seltenerdmetall(III)-Fluoridselenide mit der Struktur von CeHSe [168]. Die entsprechenden kristallographischen Daten aus der *Rietveld*-Verfeinerung [85, 102] für A- und B-LaFSe sind Tabelle 6.1 zu entnehmen. In Tabelle 6.2 sind die Lageparameter der Atome zusammen mit den *Wyckoff*-Positionen und den äquivalenten isotropen Auslenkungsparametern aufgeführt.

Tabelle 6.1: Kristallographische Daten von A-LaFSe und B-LaFSe aus Pulverröntgen-
daten nach Verwendung der *Rietveld*-Verfeinerung.

Verbindung	A-LaFSe	B-LaFSe
Farbe	gelb	grüngelb
Kristallsystem	tetragonal	hexagonal
Raumgruppentyp	$P4/nmm$ (Nr. 129)	$P6_3/mmc$ (Nr. 194)
Strukturtyp	PbFCl [161]	CeHSe [168]
Zellparameter		
a / pm	413,64(1)	421,602(2)
c / pm	713,59(2)	818,163(7)
c/a	1,725	1,941
Zahl der Formeleinheiten, Z	2	2
Röntgendichte, D_x in g cm^{-3}	6,443	6,246
molares Volumen, V_m in $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	36,76	37,92
Winkelbereich, 2θ in $^\circ$	15 – 100	
Diffraktometer	STOE Stadi-P mit PSD-Detektor	
Analysestrahlung	Cu- $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 154,06$ pm)	
Strukturlösung und -verfeinerung	FULLPROF [85, 102]	
R_p	4,72	5,39
R_{wp}	7,33	7,08
R_{exp}	2,76	6,68
χ^2	7,05	1,12
CSD-Nummer	2161736	2161737

Tabelle 6.2: Atomkoordinaten, *Wyckoff*-Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungs-
parameter von A-LaFSe und B-LaFSe aus der *Rietveld*-Verfeinerung von Pulverdaten.

Atom	<i>Wyckoff</i> -Lage	x/a	y/b	z/c	U_{iso} / pm^2
A-LaFSe					
La	$2c$	$1/4$	$1/4$	0,2153(3)	87(5)
F	$2a$	$1/4$	$3/4$	0	410(60)
Se	$2c$	$1/4$	$1/4$	0,6475(4)	300(30)
B-LaFSe					
La	$2c$	$1/3$	$2/3$	$1/4$	57(4)
F	$2d$	$1/3$	$2/3$	$3/4$	200(29)
Se	$2a$	0	0	0	102(8)

Auf Grund der Nebenphasen in A-LaFSe (5,0 % $\text{La}_2\text{F}_4\text{Se}$, 1,5 % B-LaFSe und 1,5 % LaF_3) und des Differenzplots ($Y_{\text{obs}} - Y_{\text{cal}}$) sind die Auslenkungsparameter des A-Typs in Tabelle 6.2 jedoch mit Vorsicht zu betrachten. Die entsprechenden Röntgendiffraktogramme nach der *Rietveld*-Verfeinerung [85, 102] aus Pulverdaten mit $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung sind in Abbildung 6.1 zu sehen.

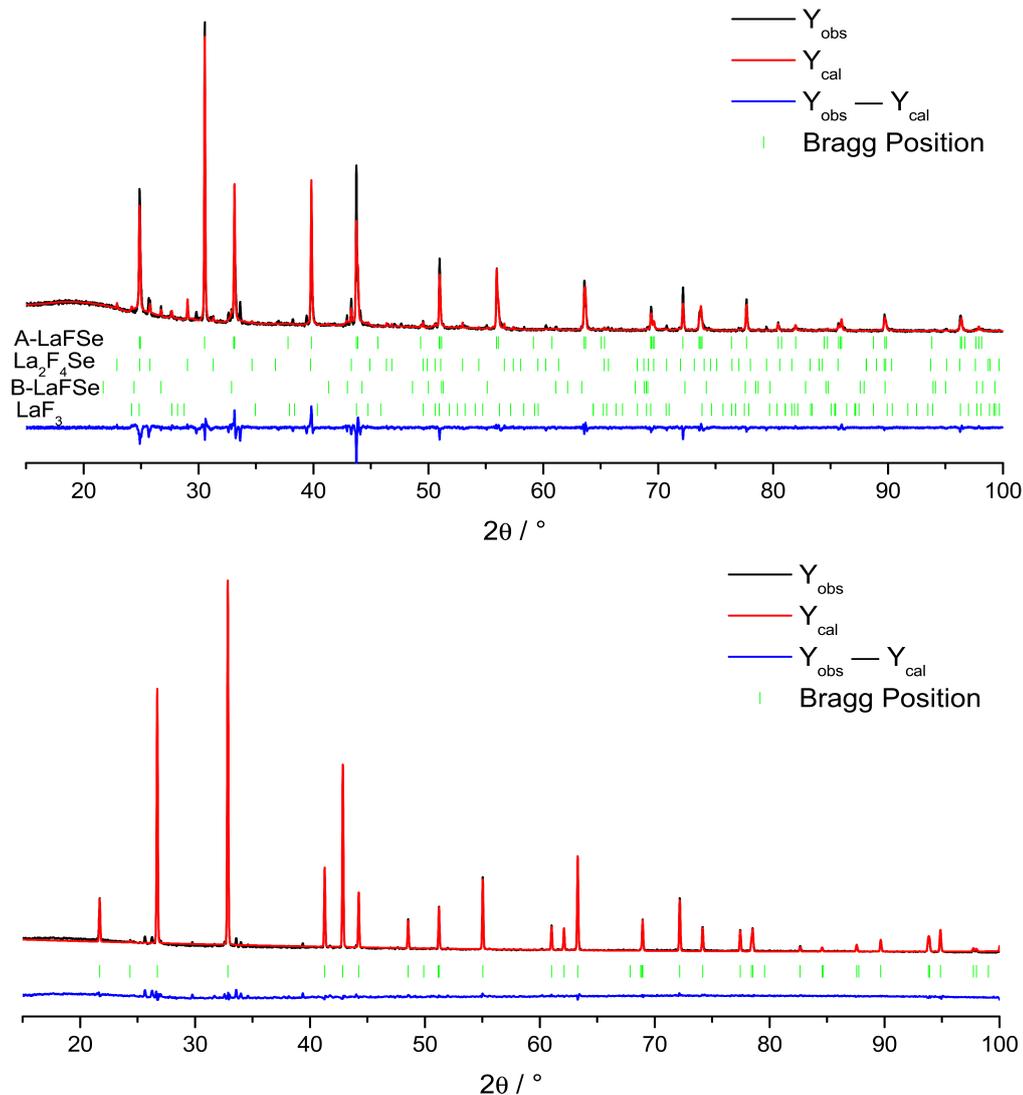


Abbildung 6.1: Graphische Darstellung der *Rietveld*-Verfeinerung von A-LaFSe (oben) und B-LaFSe (unten) im Bereich von 15 bis 100°. Verwendet wurde $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung am STOE Stadi-P mit linearem PSD-Detektor in Transmissionsgeometrie.

Die berechneten Lageparameter der über globale Optimierung entdeckten Polymorphe können der Tabelle 6.3 entnommen werden. Für jedes unterschiedliche Element existiert jeweils eine *Wyckoff*-Lage mit Ausnahme der monoklinen *nf1*-Phase. Berechnet wurden die Zell- und Lageparameter mit unterschiedlichen Funktionalen. Jene mit **Local-Density-Approximation** unter Verwendung des Basissatzes von *Perdew* und *Zunger*

(LDA-PZ) [69] berechneten Zellparameter zeigen die geringste Abweichung zu den experimentell bestimmten Werten (A-LaFSe: $a = 415$ pm, $c = 700$ pm; B-LaFSe: $a = 423$ pm, $c = 802$ pm). Die Elementarzellen aller LaFSe-Polymorphe sind in Abbildung 6.2 gezeigt.

Tabelle 6.3: Raumgruppe, Elementarzellparameter, Atomkoordinaten und *Wyckoff*-Lagen der über globale Optimierung gefundenen Polymorphe von LaFSe nach der Geometrieoptimierung mit LDA-PZ.

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c
C-LaFSe: $P\bar{6}m2$ (Nr. 187), $a = 419$ pm, $c = 412$ pm, $Z = 1$				
La	$1e$	$2/3$	$1/3$	0
F	$1c$	$1/3$	$2/3$	0
Se	$1d$	0	0	$1/2$
D-LaFSe: $I4_1md$ (Nr. 109), $a = 415$ pm, $c = 1455$ pm, $Z = 4$				
La	$4a$	0	$1/2$	0,8825
F	$4a$	0	$1/2$	0,7168
Se	$4a$	0	$1/2$	0,2982
<i>nf1</i>-LaFSe: Cm (Nr. 8), $a = 1051$ pm, $b = 422$ pm, $c = 634$ pm, $\beta = 100,6^\circ$, $Z = 4$				
La1	$2a$	0,3059	0	0,8562
La2	$2a$	0,9902	0	0,3573
F1	$2a$	0,8829	0	0,9815
F2	$2a$	0,5024	0	0,1643
Se1	$2a$	0,2726	0	0,3641
Se2	$2a$	0,5810	0	0,7213
<i>nf2</i>-LaFSe: $P4_2/mmc$ (Nr. 131), $a = 462$ pm, $c = 788$ pm, $Z = 2$				
La	$2d$	0	$1/2$	$1/2$
F	$2b$	$1/2$	$1/2$	$1/2$
Se	$2e$	0	0	$1/4$
<i>nf3</i>-LaFSe: $Pmn2_1$ (Nr. 31), $a = 432$ pm, $b = 548$ pm, $c = 626$ pm, $Z = 2$				
La	$4a$	0	0,1806	0,9946
F	$4a$	0	0,8851	0,6851
Se	$4a$	0	0,6764	0,1849

Die Koordinationsumgebungen der La^{3+} -Kationen in den verschiedenen LaFSe-Polymorphen sind in Abbildung 6.3 zu sehen. Hierbei wird das Lanthan im A-Typ in Form eines überkappten quadratischen Antiprismas von vier Fluorid- und fünf Selenidanionen umgeben. In den B- bis D-Typen von LaFSe ist das La^{3+} -Kation in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas koordiniert, das in allen drei Polymorphen auf eine andere Art verknüpft wird (Abbildung 6.5). In den nicht favorisierten Strukturen sinkt die Koordinationszahl für das Lanthan auf acht in der *nf1*-Struktur und auf sechs in der *nf2*-Struktur bzw. sieben für die *nf3*-Struktur. Das F^- -Anion ist im A-Typ von vier La^{3+} -Kationen in Form eines Tetraeders umgeben und in den anderen Polymorphen in Form eines Dreiecks von nur dreien. Die *nf2*-Struktur bildet eine Ausnahme, da das Fluoridanionen nur von zwei Kationen koordiniert ist. Die Koordinationszahl des Se^{2-} -Anions erstreckt sich von vier La^{3+} -Kationen in Form eines Tetraeders in der

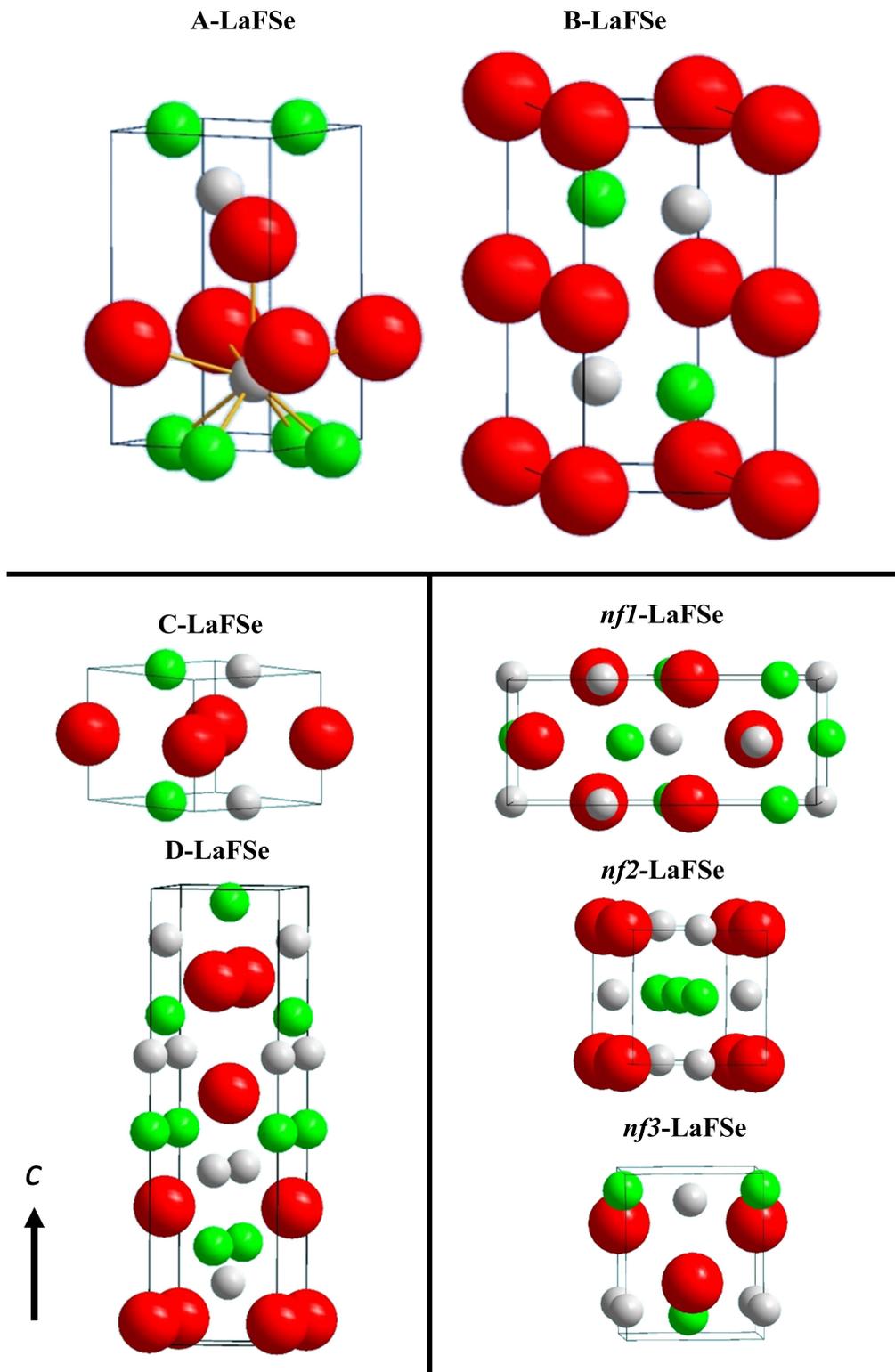


Abbildung 6.2: Elementarzellen der hier behandelten LaFSe-Polymorphe. Oben sind die beiden synthetisierten Formen zu sehen, links unten die der über globale Optimierung vorhergesagten Strukturen, die für andere Verbindungen bekannt sind und rechts unten die vorhergesagten nicht favorisierten Strukturen. Hierbei ist das La^{3+} -Kation in silbergrau, das F^- -Anion in grün und das Se^{2-} -Anion in rot dargestellt.

nf2- und *nf3*-Struktur über fünf (A-LaFSe und *nf1*-LaFSe) bis sechs in Form eines trigonalen Prismas in der B-, C- und D-Typstruktur (Abbildung 6.4). Die Bindungslängen zwischen dem La^{3+} -Kation und den jeweiligen Anionen sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst und erstrecken sich von 234 bis 258 nm für Lanthan zu Fluor und 296 bis 330 pm für Lanthan zu Selen. In LaF_3 belaufen sich die La–F-Distanzen auf 244 bis 278 pm [173], in LaFS auf 259 pm [162, 165] und in $\text{La}_2\text{OF}_2\text{Se}$ oder $\text{La}_6\text{O}_2\text{F}_8\text{Se}_3$ auf 242 bis 267 pm [174, 175] und liegen somit im Rahmen jener der Lanthan(III)-Fluoridselenide. Dasselbe gibt für die La–Se-Abstände, die in La_2Se_3 304 bis 323 pm [176] und in $\text{La}_2\text{OF}_2\text{Se}$ oder $\text{La}_6\text{O}_2\text{F}_8\text{Se}_3$ 316 bis 321 pm [174, 175] betragen.

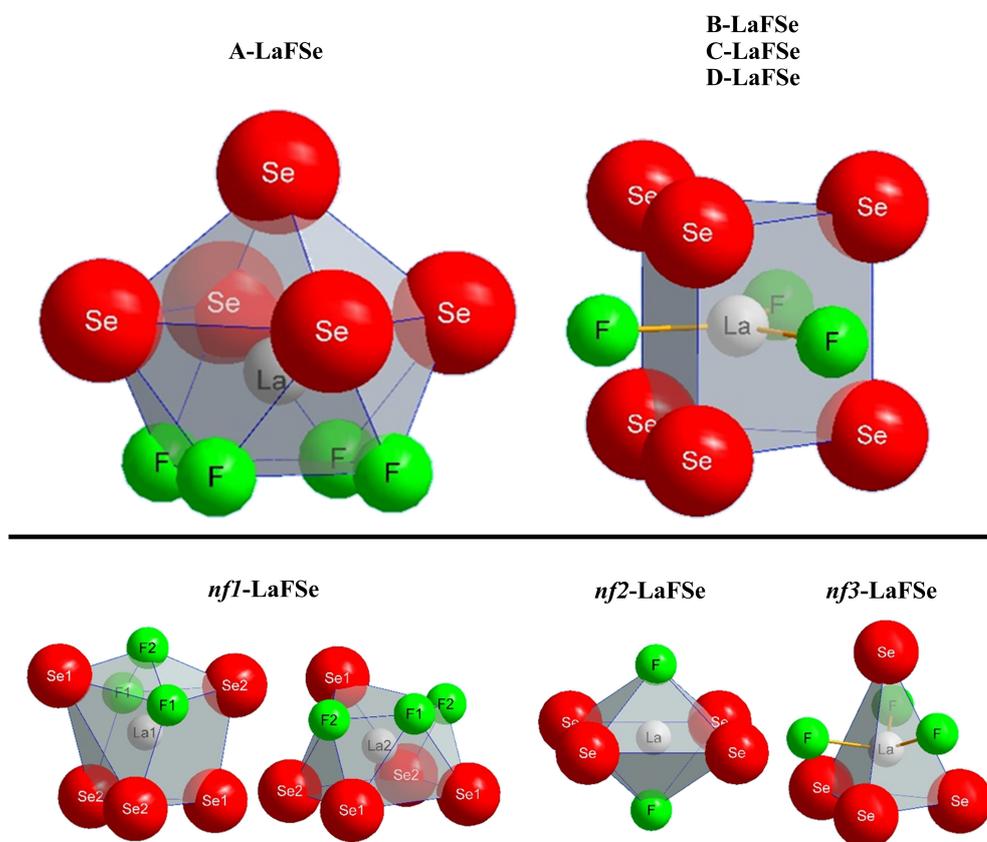


Abbildung 6.3: Gemischtanionische Umgebung der La^{3+} -Kationen in den unterschiedlichen LaFSe-Polymorphen.

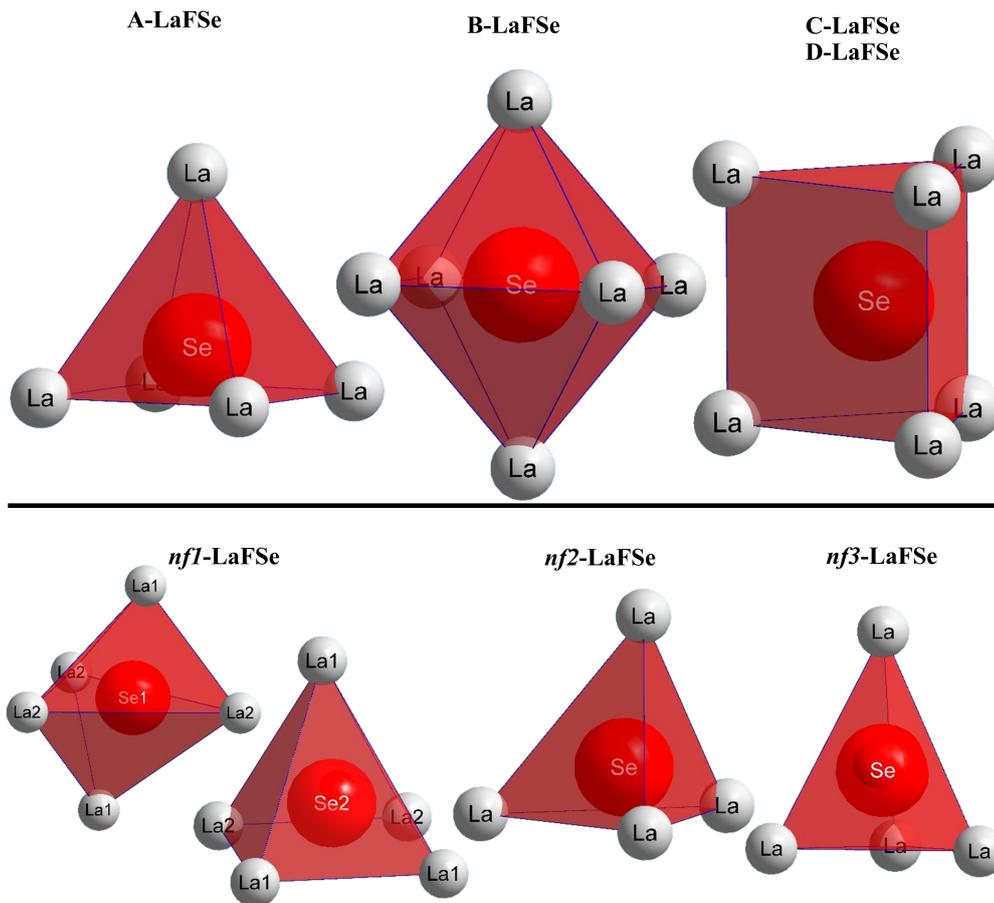


Abbildung 6.4: Koordinationspolyeder der Selenidanionen in den verschiedenen LaFSe-Polymorphen.

Die $[\text{LaF}_4\text{Se}_5]^{11-}$ -Polyeder in A-LaFSe sind mit jeweils zwölf ihresgleichen verknüpft. Vier davon haben innerhalb der ab -Ebene ein gemeinsames $[\text{FSe}_2]^{5-}$ -Dreieck (mit Überlappung in die selbe Richtung) und die anderen Polyeder sind jeweils mit zwei gemeinsamen Fluorid- oder Selenidanionen in entgegengesetzter Richtung verknüpft. Somit entsteht entlang der c -Richtung eine $\dots\text{F}-\text{La}-\text{Se}\dots\text{Se}-\text{La}\dots$ -Abfolge. Die $[\text{LaF}_3\text{Se}_6]^{12-}$ -Polyeder in B- und C-LaFSe bilden Stränge entlang der c -Achse, was zu einer Abwechslung von Schichten aus Selenidanionen und Schichten, die La^{3+} -Kationen und F^- -Anionen enthalten, führt. In D-LaFSe sind keine Schichten zu erkennen, da die Hälfte der $[\text{LaF}_3\text{Se}_6]^{12-}$ -Polyeder um 90° gedreht sind. In B-LaFSe folgt entlang c auf ein dreifach überkapptes trigonales Prisma ein Fluoridanion und dann das nächste La^{3+} -Kation. In C-LaFSe liegen die La^{3+} -Kationen entlang einer Linie und die F^- -Anionen parallel dazu ebenfalls entlang einer Linie in c -Richtung. Im D-Typ der LaFSe-Polymorphe sind die selben Stränge wie im C-Typ vorhanden, jedoch orthogonal

Tabelle 6.4: Ausgewählte interatomare Abstände (d /pm) in den Polymorphen des LaFSe. Von A- und B-LaFSe stammen diese aus der *Rietveld*-Verfeinerung und von den anderen Polymorphen aus den Geometrieoptimierungen mit LDA-PZ.

A-LaFSe			<i>nf1</i>-LaFSe		
$d(\text{La-F})$	(4×)	257,64(13) pm	$d(\text{La1-F1})$	(2×)	234,45 pm
$d(\text{La-Se})$	(4×)	308,44(11) pm	$d(\text{La1-F2})$	(1×)	256,99 pm
$d(\text{La-Se}')$	(1×)	308,41(36) pm	$d(\text{La1-Se1})$	(1×)	307,60 pm
			$d(\text{La1-Se1}')$	(1×)	316,36 pm
			$d(\text{La1-Se2})$	(1×)	330,42 pm
			$d(\text{La1-Se2}')$	(2×)	316,62 pm
			$d(\text{La2-F1})$	(1×)	244,48 pm
			$d(\text{La2-F2})$	(2×)	245,34 pm
			$d(\text{La2-Se1})$	(1×)	296,14 pm
			$d(\text{La2-Se1}')$	(2×)	311,75 pm
			$d(\text{La2-Se1}''')$	(2×)	314,29 pm
B-LaFSe			<i>nf2</i>-LaFSe		
$d(\text{La-F})$	(3×)	243,42(1) pm	$d(\text{La-F})$	(2×)	231,19 pm
$d(\text{La-Se})$	(6×)	317,95(1) pm	$d(\text{La-Se})$	(4×)	303,75 pm
C-LaFSe			<i>nf3</i>-LaFSe		
$d(\text{La-F})$	(3×)	241,93 pm	$d(\text{La-F})$	(2×)	249,10 pm
$d(\text{La-Se})$	(2×)	317,63 pm	$d(\text{La-F}')$	(1×)	252,54 pm
$d(\text{La-Se}')$	(4×)	317,64 pm	$d(\text{La-Se})$	(1×)	296,94 pm
			$d(\text{La-Se}')$	(2×)	300,41 pm
			$d(\text{La-Se}''')$	(1×)	301,06 pm
D-LaFSe					
$d(\text{La-F})$	(1×)	241,01 pm			
$d(\text{La-F}')$	(2×)	241,27 pm			
$d(\text{La-Se})$	(2×)	318,54 pm			
$d(\text{La-Se}')$	(4×)	318,12 pm			

zueinander angeordnet. Die Verknüpfungen der Polyeder in den favorisierten LaFSe-Strukturen sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Die Motive der gegenseitigen Zuordnung der LaFSe-Strukturen sind in Tabelle 6.5 zusammengestellt.

Tabelle 6.5: Motive der gegenseitigen Zuordnung für die Polymorphe von LaFSe.

La in	A-LaFSe	B-LaFSe	C-LaFSe	D-LaFSe	<i>nf1</i> -LaFSe	<i>nf2</i> -LaFSe	<i>nf3</i> -LaFSe
F	4/4	3/3	3/3	3/3	3/3	2/2	3/3
Se	5/5	6/6	6/6	6/6	5/5	4/4	4/4
C.N.	9	9	9	9	8	6	7

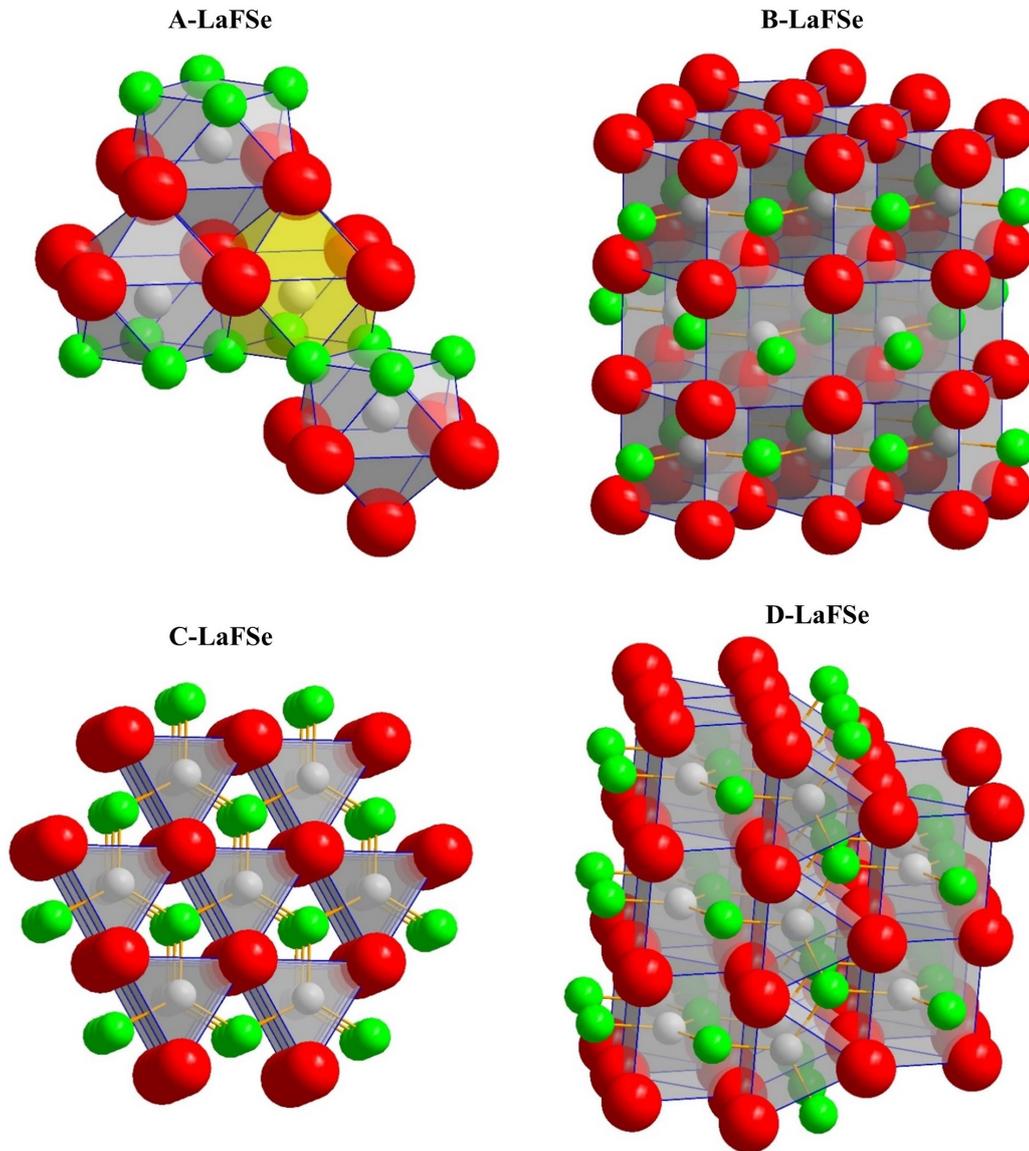


Abbildung 6.5: Verknüpfung der $[\text{LaF}_4\text{Se}_5]^{11-}$ - und $[\text{LaF}_3\text{Se}_6]^{12-}$ -Polyeder in den favorisierten LaFSe-Polymorphen. Hierbei ist das La^{3+} -Kation in silbergrau, das F^- -Anion in grün und das Se^{2-} -Anion in rot dargestellt.

6.4 DRS-Spektroskopie und Bandstrukturrechnungen

Von den synthetisierten Polymorphen von LaFSe im A- und B-Typ wurden diffuse Reflexionsspektren gemessen, um ihre optische Bandlücke zu bestimmen. Für die graphische Auftragung in Abbildung 6.6 wurde die *Kubelka-Munk*-Funktion [52, 56] verwendet. Für das gelbe A-LaFSe ergab sich eine Bandlücke von 2,30 eV und für das grüngelbe B-LaFSe eine Bandlücke von 2,81 eV mit guter Übereinstimmung zur Literatur mit 2,2 eV für A-LaFSe und 2,8 eV für B-LaFSe [177]. Die Bandlücken aller hier behandelten Polymorphe wurden ebenfalls über unterschiedliche Methoden berechnet, wobei jene mittels HSE06 ermittelten die besten Übereinstimmungen zu den experimentellen Werten zeigen (2,07 und 2,84 eV). Die berechneten Bandlücken der LaFSe-Polymorphe sind in Tabelle 6.6 zusammengefasst.

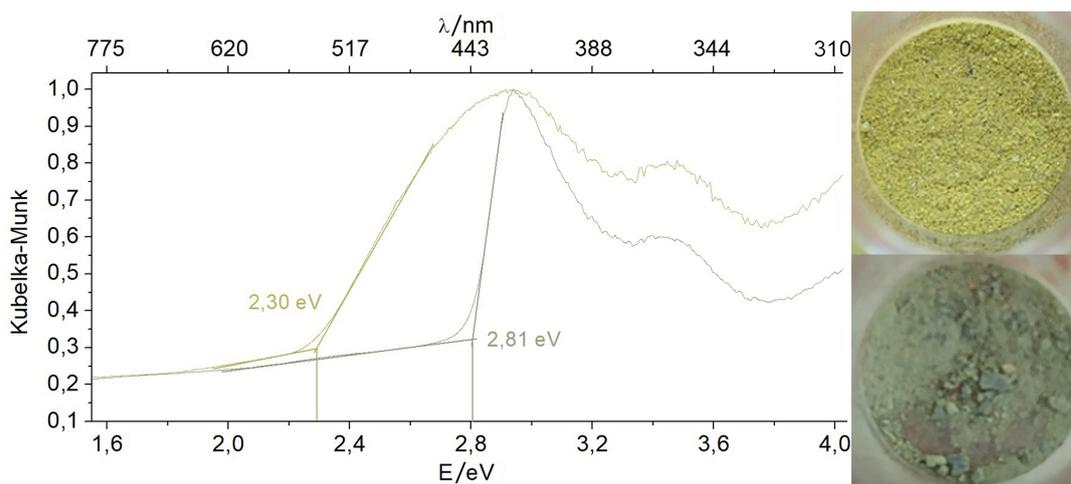


Abbildung 6.6: DRS-Messungen an A-LaFSe (oben) und B-LaFSe (unten) nach Anwendung der *Kubelka-Munk*-Funktion. Rechts sind die Farben der gemessenen Pulverproben zu sehen.

Die gemessenen Bandlücken unterscheiden sich zwischen den beiden experimentell zugänglichen Polymorphen um rund 0,5 eV. Auch bei den berechneten Werten liegt jeweils die Bandlücke des B-Typs höher als die des A-Typs. Von LaClSe (LaSeCl) [178] ist in der Literatur keine Bandlücke gegeben, jedoch zeigt La₃ClSe₄ (La₃Se₄Cl) eine optische Bandlücke von 1,75 eV [178] und La₂Se₃ 2,3 eV [179]. Für die oxidhaltigen und fluoridfreien Lanthan(III)-Selenide La₂O₂Se und La₁₀OSe₁₄ liegen die Bandlücken bei 3,70 bzw. 2,04 eV [180, 181].

Tabelle 6.6: Optische Bandlücken E_g von A- und B-LaFSe sowie berechnete Bandlücken aller Polymorphe von LaFSe mit LDA-PZ, GGA-PBE, HSE06 und B3LYP in eV (oben) und als λ_g in nm (unten).

E_g / eV	A-LaFSe	B-LaFSe	C-LaFSe	D-LaFSe	<i>nf1</i> -LaFSe	<i>nf2</i> -LaFSe	<i>nf3</i> -LaFSe
Experimentell	2,30	2,81					
LDA-PZ	1,13	1,69	1,31	1,77	2,19	1,78	3,03
GGA-PBE	1,27	1,98	1,52	1,90	2,40	2,08	3,26
HSE06	2,07	2,84	2,33	2,80	3,25	2,94	4,22
B3LYP	2,66	3,38	2,85	3,21	3,61	3,36	4,59
λ_g / nm	A-LaFSe	B-LaFSe	C-LaFSe	D-LaFSe	<i>nf1</i> -LaFSe	<i>nf2</i> -LaFSe	<i>nf3</i> -LaFSe
Experimentell	539	441					
LDA-PZ	1097	734	947	701	566	697	409
GGA-PBE	976	626	816	653	517	596	380
HSE06	599	437	532	443	382	422	294
B3LYP	466	367	435	386	343	369	270

Von den Kooperationspartnern wurden die Bandstrukturen der Polymorphe A- bis D-LaFSe auf dem ab initio Level mittels des Austauschkorrelationsfunktionals HSE06 [71] berechnet und in Abbildung 6.7 gezeigt. Am Γ -Punkt der Brillouin-Zone wurde für alle vier Polymorphe ein direkter Übergang gefunden. Außerdem besteht die Möglichkeit eines indirekten Übergangs entlang der Γ -Z-Richtung für A-LaFSe.

6.5 Stabilitätsbetrachtungen

Auf der globalen Potentialfläche gibt es unterschiedliche lokale Minima. Je tiefer das lokale Minimum, desto stabiler ist die entsprechende Verbindung. Bei Betrachtung der Energie-Volumen-Kurven der LaFSe-Polymorphe (Abbildung 6.8) wird klar, weshalb vier der Polymorphe mit A bis D benannt, jedoch drei weitere als nicht favorisierte Strukturen bezeichnet wurden. Für die A- bis D-Polymorphe von LaFSe liegt die minimale Energie jeweils im Bereich von $-2532,86$ Hartree, wobei jene der *nf*-Strukturen um $0,02$ Hartree höher liegen (jeweils mit GGA-PBE [70] berechnet). In Tabelle 6.7 sind die jeweiligen Grundzustandsenergien zusammengefasst. Ein weiteres Indiz, um die Polymorphe A-LaFSe bis D-LaFSe so bezeichnen zu können, besteht darin, dass diese jeweils in einer bekannten Kristallstruktur vorliegen (A-LaFSe: PbFCl-Struktur [161], B-LaFSe: CeHSe-Struktur [168], C-LaFSe: CeHTe-Struktur [169], D-LaFSe: LaPtSi-Struktur [170]), die *nf*-Strukturen jedoch unbekannt sind.

Je nach Methode hat demnach der A-Typ oder der B-Typ von LaFSe die geringste Grundzustandsenergie, weshalb beide als die wahrscheinlichsten Polymorphe zu betrachten sind. Im Vergleich der molaren Volumina (A-LaFSe: $36,76 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; B-LaFSe: $37,92 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) bzw. der Röntgendichten (A-LaFSe: $6,443 \text{ g cm}^{-3}$; B-LaFSe: $6,246 \text{ g cm}^{-3}$) ist der B-Typ als Hochtemperaturphase zu erwarten, was sich auch in den experimentellen Ergebnissen widerspiegelt.

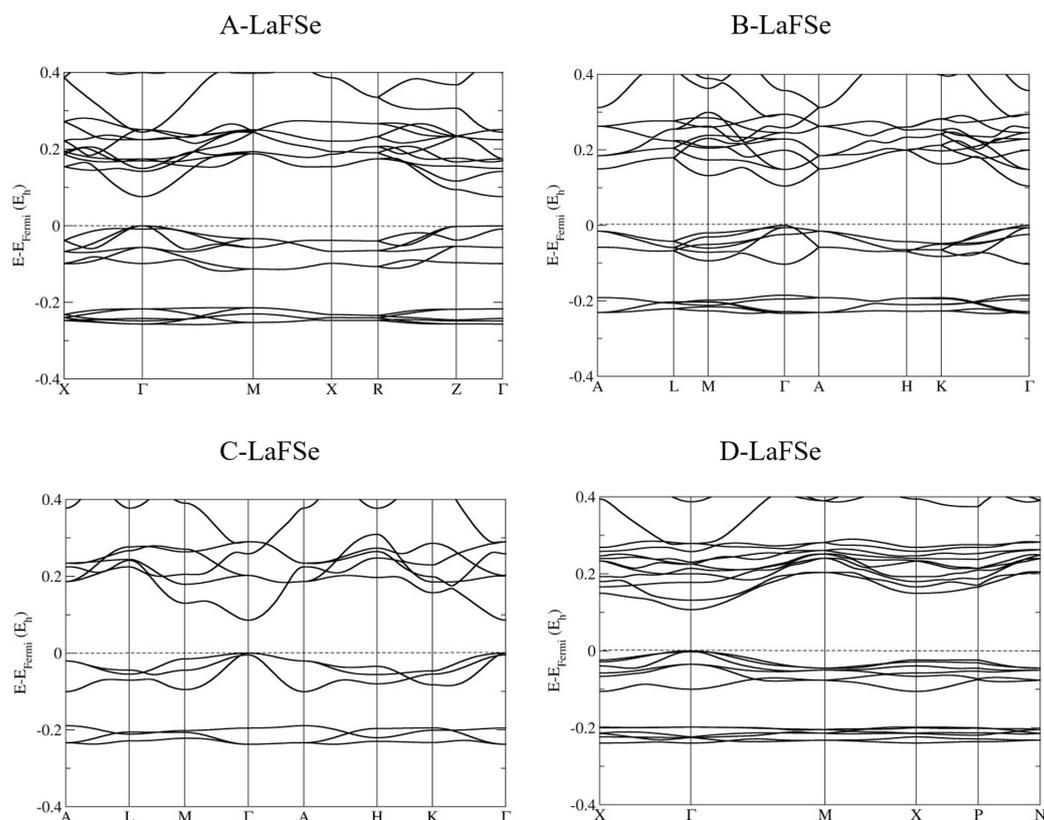


Abbildung 6.7: Elektronische Bandstruktur der Modifikationen A-, B-, C- und D-LaFSe berechnet mit dem Hybridfunktional HSE06 [71].

6.6 LaFS-LaFSe-Mischphasen

Ein Oxidation benötigt mit $r_i(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$ 31 % weniger Platz als ein Sulfidation mit $r_i(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm}$ (jeweils für C.N. = 6) [35]. Somit ist es auch nicht verwunderlich, dass diese beiden Anionen, sofern sie beide in der selben Verbindung vorliegen, nicht die selben *Wyckoff*-Positionen einnehmen können. Der Ionenradius eines Se^{2-} -Anions hingegen unterscheidet sich mit $r_i(\text{Se}^{2-}) = 198 \text{ pm}$ allerdings nur um 7 % von dem eines S^{2-} -Anions. In Mineralien, wie beispielsweise dem *Petrovskait* ($\text{AuAg}(\text{S}, \text{Se})$) kommt sowohl Schwefel als auch Selen vor, und beide besetzen die selbe *Wyckoff*-Lage [182]. Bei Zugabe von La_2O_3 zum Gemenge aus Lanthan, Lanthan(III)-Fluorid und Schwefel bzw. Selen entstehen Verbindungen, wie etwa $\text{La}_6\text{O}_2\text{F}_8\text{S}_3$ [183], $\text{La}_2\text{OF}_2\text{Se}$ [175] oder $\text{La}_6\text{O}_2\text{F}_8\text{S}_3$ [174], in denen die O^{2-} -Anionen in Form eines Tetraeders von La^{3+} -Kationen umgeben sind, die S^{2-} - bzw. Se^{2-} -Anionen jedoch in Form eines trigonalen Prismas. $\text{La}_6\text{OF}_8\text{S}_3$ [183] und $\text{La}_6\text{O}_2\text{F}_8\text{Se}_3$ [174] liegen sogar in der selben Kristallstruktur vor, die sich nur in den Elementarzellenparametern leicht unterscheidet. LaFS [162, 163, 165] und A-LaFSe liegen ebenfalls in der selben Kristallstruktur vor, mit einem

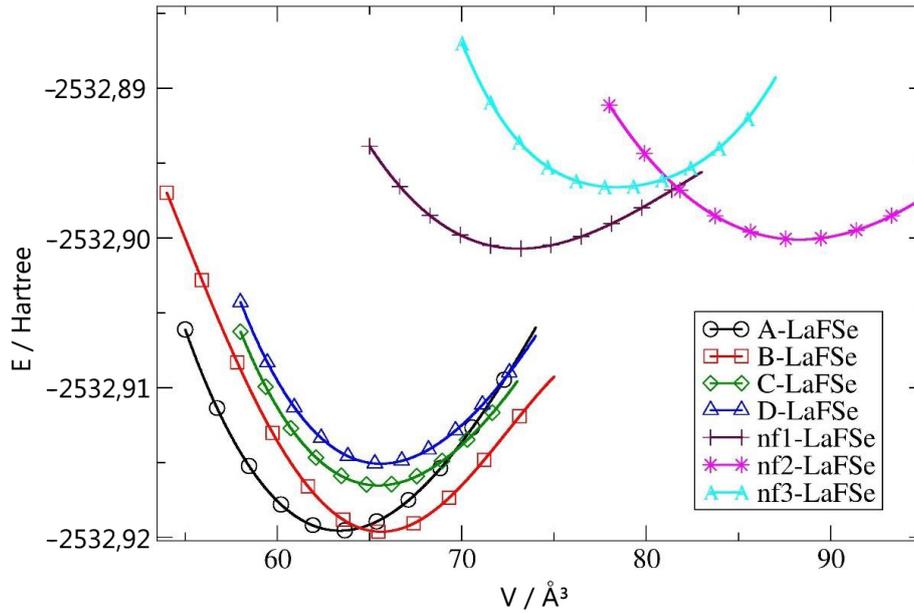


Abbildung 6.8: Energie in Hartree gegen das Volumen für die sieben wahrscheinlichsten Strukturen im LaFSe-System unter Benutzung des GGA-PBE-Funktional [70].

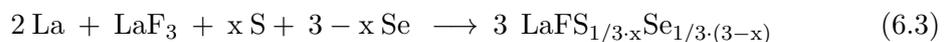
Tabelle 6.7: Grundzustandsenergie der sieben wahrscheinlichsten Strukturen im LaFSe-System unter Benutzung der Funktionale LDA-PZ, GGA-PBE, HSE06 und B3LYP in Hartree.

Modifikation	A-LaFSe	B-LaFSe	C-LaFSe	D-LaFSe	nf1-LaFSe	nf2-LaFSe	nf3-LaFSe
LDA-PZ	-2529, 2172	-2529, 2165	-2529, 2141	-2529, 2127	-2529, 1945	-2529, 1842	-2529, 1879
GGA-PBE	-2532, 8609	-2532, 8620	-2532, 8581	-2532, 8565	-2532, 8438	-2532, 8443	-2532, 8412
HSE06	-2532, 9196	-2532, 9195	-2532, 9161	-2532, 9145	-2532, 9007	-2532, 9004	-2532, 8969
B3LYP	-2533, 1257	-2533, 1251	-2533, 1220	-2533, 1205	-2533, 1100	-2533, 1160	-2533, 1103

Unterschied von nur wenigen Prozenten in den Elementarzellparametern. Somit ist es denkbar dass auch die *Matlockit*-Struktur [161] die Möglichkeit besitzt, Verbindungen zu ermöglichen, in denen Schwefel und Selen gemischt besetzt auf der $2c$ -Lage des zweiwertigen Anions vorliegen.

6.6.1 Synthese von $\text{LaFS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Phasen

Für die Synthese von Verbindungen vom Formeltyp $\text{LaFS}_x\text{Se}_{1-x}$ kann analog vorgegangen werden, wie für das reine LaFS [162, 163, 165] oder das reine LaFSe. Der Dotierungsgrad an Selen kann durch Zugabe von diesem und entsprechendem Weglassen von Schwefel stattfinden. Eine komplette Mischkristallreihe vom 0 bis 100 % Schwefel oder Selen ist möglich und findet synthetisch nach Gleichung 6.3 ihre Realisierung.



Alle synthetisierten Verbindungen der $\text{LaFS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Reihe kristallisieren im PbFCl -Typ [161] in der Raumgruppe $P4/nmm$ und wurden mit Hilfe von NaCl als Flussmittel bei einer Temperatur von $850\text{ }^\circ\text{C}$ phasenrein synthetisiert. Für LaFS ist anders als für LaFSe keine hexagonale Kristallstruktur im B-Typ bekannt. Es wurden zwar Einkristalle durch die Synthesen enthalten, jedoch wurden die Zellparameter über PXRD verfeinert, da diese über die komplette Probe ermittelt werden und ein Einkristall nur ein Einzelereignis widerspiegelt (Kapitel 6.6.5 zeigt verfeinerte Einkristalldaten aus diese System). Für die Synthesen der Lanthan(III)-Fluorid-Sulfid-Selenide wurden die Edukte in einer Argon-Glovebox in eine Niobampulle eingewogen, die anschließend am Lichtbogenschweißgerät verschlossen und in einer evakuierten Kieselglasampulle zur Reaktion gebracht wurde. Die entstandenen luft- und wasserstabilen Pulverproben können mit Hilfe von demin. Wasser gewaschen und so vom verwendeten Flussmittel NaCl befreit werden.

6.6.2 EDS der $\text{LaFS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Phasen

Um die eingewogenen Verhältnisse von Schwefel und Selen zu verifizieren, wurde an der Elektronenstrahlmikrosonde ein energiedispersives Spektrum (EDS) an mehreren Einkristallen aus jeder Probe gemessen. Für jeweils einen Kristall pro Ansatz ist das EDS-Spektrum in Abbildung 6.9 zu sehen. Dabei ist zu erkennen, dass der Gehalt an Fluor und Lanthan wie erwartet relativ konstant bleibt und der Anteil an Selen mit wachsendem Schwefelanteil adäquat abnimmt. Des Weiteren sind in Abbildung 6.9 einige plattenförmige Kristalle als REM-Aufnahmen abgebildet.

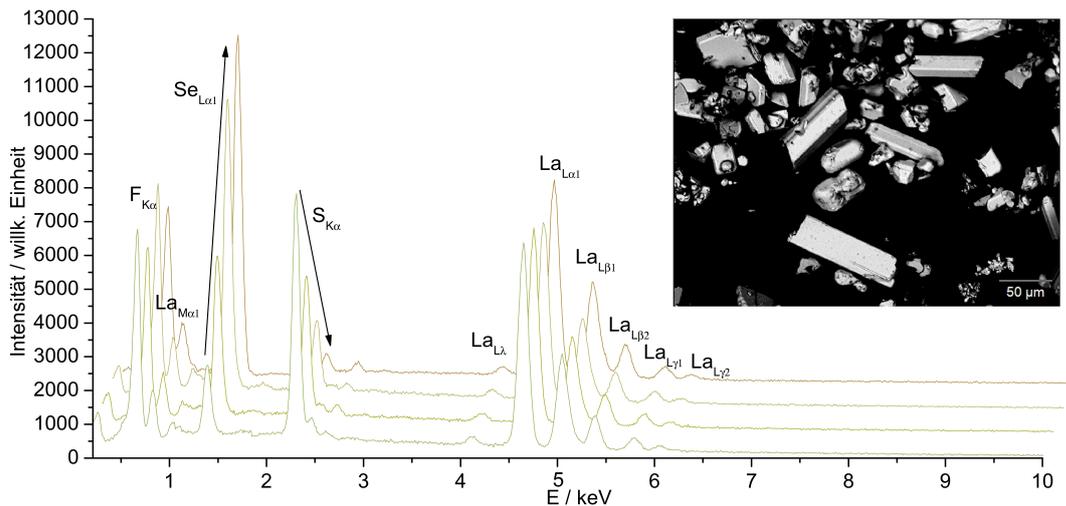


Abbildung 6.9: Energiedispersive Röntgenspektren einiger $\text{LaFS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Proben (vorne: Mix 4 mit dem geringsten Anteil an Selen, hinten: Mix 1 mit dem größten Anteil an Selen) von 0 bis 10 keV mit REM-Aufnahme einiger Kristalle daraus.

6.6.3 Elementarzellparameterverfeinerung der $\text{LaFS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Phasen

Die Zellparameter der $\text{LaFS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Phasen im PbFCl-Typ [161] wurden über *Rietveld*-Verfeinerung [85, 102] aus Pulverröntgendiffraktionsdaten (PXRD) mit $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung ermittelt. Hierbei kamen die Lageparameter für La, F und S bzw. Se von A-LaFSe aus Tabelle 6.1 für Simulationszwecke zum Einsatz. Das Verhältnis von Schwefel zu Selen wurde auf jenes aus der EDS-Analyse (Kapitel 6.6.2) festgelegt und anschließend wurden nur die Reflexformen und die Zellparameter verfeinert. Dabei ist zu erkennen, dass sowohl die a - als auch die c -Achse mit steigendem Schwefelanteil schrumpft. Der Trend der kleiner werdenden Zellparameter mit steigendem Schwefelanteil ist in Abbildung 6.10 gezeigt.

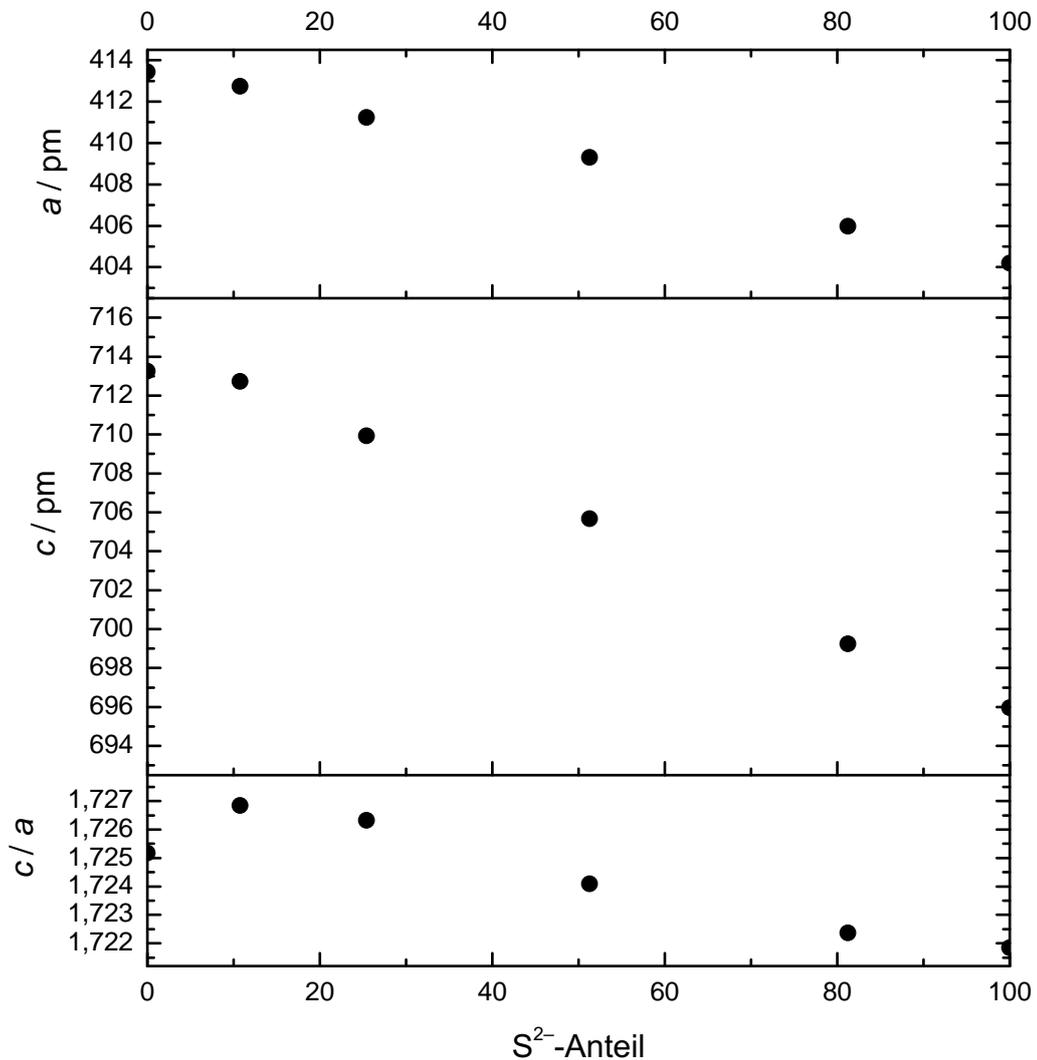


Abbildung 6.10: Trend der kleiner werdenden Zellparameter (a / pm , c / pm , c/a) mit steigendem Schwefelanteil im LaFS/LaFSe-System. Die Zellparameter von LaFS (rechts) stammen aus [98].

6.6.4 DRS der $\text{LaFS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Phasen

Mit den synthetisierten $\text{LaFS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Phasen im PbFCI-Typ [161] wurde diffuse Reflexionsspektroskopie betrieben, um deren optische Bandlücken zu bestimmen. Für die graphische Auftragung in Abbildung 6.11 kam die *Kubelka-Munk*-Funktion [52, 56] zum Einsatz. Hierbei ist zu erkennen, dass die optischen Bandlücken mit steigendem Schwefelanteil zu größeren Energien hin ansteigt. Eine Ausnahme zu diesem Trend bildet das reine A-LaFSe mit einer optischen Bandlücke von 2,30 eV. Mit einem Anteil von 11 % Schwefel hat das orangefarbene $\text{LaFSe}_{0,89}\text{S}_{0,11}$ eine optische Bandlücke von 2,23 eV und das grüne $\text{LaFSe}_{0,19}\text{S}_{0,81}$ eine solche von 2,53 eV. *Janka* bestimmte die optische Bandlücke von reinem LaFS zu 2,71 eV [98]. Der Trend der energetisch höher werdenden optischen Bandlücken mit steigendem Anteil an Schwefel ist auch aus dem System $\alpha\text{-LaS}_x\text{Se}_{2-x}$ bekannt [184]. Somit wäre für das System der $\text{LaFS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Phasen eine Anwendung denkbar im Rahmen eines sogenannten Band Gap Engineerings [185–187]. In Tabelle 6.8 sind die entsprechenden Bandlücken zusammen mit den Gitterkonstanten und den molaren Verhältnissen von Schwefel und Selen der entsprechenden Proben im $\text{LaFS}_x\text{Se}_{1-x}$ -System aufgelistet.

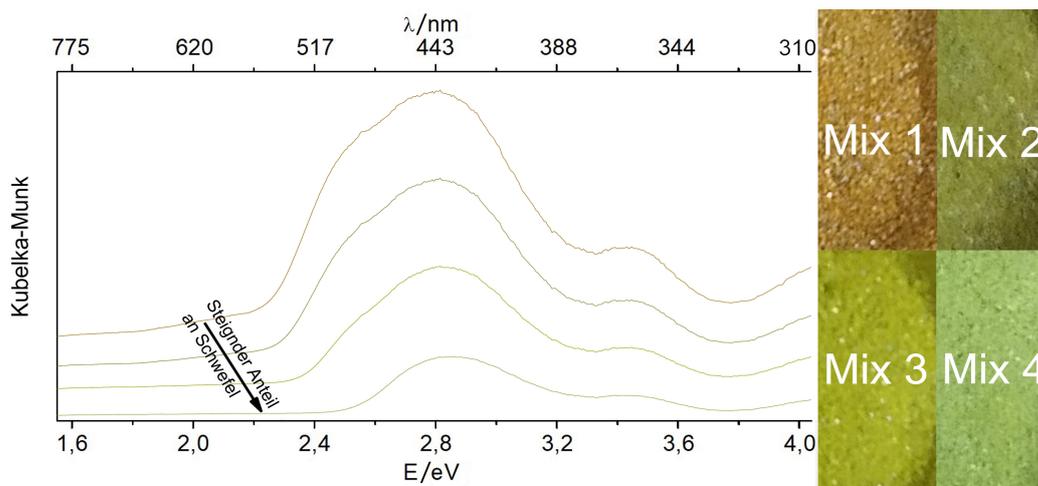


Abbildung 6.11: DRS-Messungen an $\text{LaFS}_{0,11}\text{Se}_{0,89}$ (Mix 1), $\text{LaFS}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$ (Mix 2), $\text{LaFS}_{0,51}\text{Se}_{0,49}$ (Mix 3) und $\text{LaFS}_{0,81}\text{Se}_{0,19}$ (Mix 4) (von oben nach unten) nach Anwendung der *Kubelka-Munk*-Funktion, sowie eine Abbildung der gemessenen Pulverproben aus dem LaFS/LaFSe-System.

Tabelle 6.8: Schwefel:Selen-Verhältnisse aus EDS-, Zellparameter aus PXRD- und optische Bandlücken aus DRS-Messungen der synthetisierten Verbindungen der LaFS_xSe_{1-x}-Reihe im PbFCl-Typ [161], sowie von LaFSe und LaFS aus Pulverdaten von [98].

Phase	A-LaFSe	Mix 1	Mix 2	Mix 3	Mix 4	LaFS [98]
Anteil S ²⁻ / %	0	10,8	25,4	51,3	81,3	100
Anteil Se ²⁻ / %	100	89,2	74,6	48,7	18,7	0
<i>a</i> / pm	413,73	412,73	411,23	409,30	405,97	404,19
<i>c</i> / pm	713,24	712,73	709,92	705,67	699,23	695,95
<i>c/a</i>	1,724	1,727	1,726	1,724	1,722	1,722
<i>E_g</i> / eV	2,30	2,23	2,28	2,35	2,53	2,71
<i>λ_g</i> / nm	539	556	544	528	490	458

6.6.5 Einkristalldaten von LaFS_{0,87}Se_{0,13}

In diesem Kapitel werden die kristallographische Daten eines ausgewählten Kristalls aus dem LaFS-LaFSe-System im A-Typ gezeigt. Tabelle 6.9 zeigt die entsprechenden kristallographischen Daten aus der Einkristall-Verfeinerung.

Tabelle 6.9: Kristallographische Daten von LaFS_{0,87}Se_{0,13} aus röntgendiffraktometrische Einkristalldaten.

Verbindung	LaFS _{0,87} Se _{0,13}
Farbe	gelborange
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	<i>P4/nmm</i> (Nr. 129)
Zellparameter	
<i>a</i> / pm	405,93(2)
<i>c</i> / pm	699,48(4)
<i>c/a</i>	1,723
Zahl der Formeleinheiten, <i>Z</i>	2
Röntgendichte, <i>D_x</i> in g cm ⁻³	6,149
molares Volumen, <i>V_m</i> in cm ³ mol ⁻¹	34,70
Diffraktometer	Bruker-Nonius κ-CCD
Analysestrahlung	Mo- <i>K_α</i> (<i>λ</i> = 71,07 pm)
Strukturlösung und -verfeinerung	SHELX-97 [188]
Winkelbereich, 2 <i>θ</i> in °	5,8 – 54,5
Messbereich, ± <i>h</i> _{max} ± <i>k</i> _{max} ± <i>l</i> _{max}	5, 5, 9
Absorptionskoeffizient, <i>μ</i> in mm ⁻¹	34,80
Extinktionskoeffizient, <i>g</i>	0,00017(1)
Aufgenommene Reflexe	2597
davon symmetrieunabhängig	101
<i>R</i> _{int} / <i>R</i> _σ	0,083 / 0,019
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ für alle Reflexe	0,053 / 0,137
GooF	1,271
Restelektronendichte, e ⁻ (max. / min.)	4,23 / -3,55

In Tabelle 6.10 sind die Lageparameter der Atome zusammen mit den *Wyckoff*-Positionen und den äquivalenten isotropen Auslenkungsparametern aufgeführt. Auf die Strukturbeschreibung wurde zuvor schon in Kapitel 6.3 eingegangen. Verfeinert wurde der Kristall mit einem S:Se-Verhältnis von 87 zu 13 bei einer *a*-Achse von 405,93(2) pm, *c* = 699,48(4) pm und $c/a = 1,723$.

Tabelle 6.10: Atomkoordinaten, *Wyckoff*-Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von LaFS_{0,87}Se_{0,13} aus röntgendiffraktometrischen Einkristalldaten.

Atom	<i>Wyckoff</i> -Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}} / \text{pm}^2$
La	$2c$	$1/4$	$1/4$	0,2280(3)	165(13)
F	$2a$	$1/4$	$3/4$	0	178(46)
S/Se	$2c$	$1/4$	$1/4$	0,6484(12)	168(30)

7 $\text{CaSE}_2\text{F}_4\text{S}_2$: Intergrowth-Phasen von CaF_2 und SEFS -Vertretern mit $\text{SE} = \text{La} - \text{Nd}$

7.1 Einführung

Die Seltenerdmetall(III)-Fluoridsulfide SEFS kristallisieren allesamt in der PbFCl -Struktur [98, 161, 163–167], wobei für $\text{SE} = \text{Er} - \text{Lu}$ Hochdruckmodifikationen vorliegen [189]. Allerdings ist für YFS auch eine hexagonale Kristallstruktur bekannt, die in [162] als B-Typ bezeichnet wird und ein C-Typ für LuFS mit einer Struktur in einer trigonalen Elementarzelle [162], die beide auch mit $\text{SE} = \text{Er} - \text{Lu}$ als Normaldruckmodifikation von SEFS -Phasen auftreten. Während im A-Typ der Seltenerdmetall(III)-Fluoridsulfide (SEFS) das SE^{3+} -Kation von neun Anionen umgeben ist, zeigen die beiden anderen Polymorphe eine Koordinationsumgebung von jeweils sechs und acht Anionen. Seltenerdmetall(III)-Fluoridsulfide (SEFS) können sehr zuverlässig synthetisiert werden, indem ein Gemenge aus Seltenerdmetall, dessen Trifluorid und Schwefel im Verhältnis 2:1:3 bei 850 °C in einer verschweißten Metallampulle zur Reaktion gebracht werden [98, 162–164]. Hierbei führt die Verwendung von NaCl als Flussmittel zur Entstehung von wasser- und luftstabilen Einkristallen vom Formeltyp SEFS . Wird allerdings ein Erdalkalimetallfluorid EAF_2 als Flussmittel verwendet, so bilden sich Verbindungen vom Typ $\text{EASE}_2\text{F}_4\text{S}_2$, was *Demourgues* und andere anhand von $\text{CaSm}_2\text{F}_4\text{S}_2$ und $\text{SrCe}_2\text{F}_4\text{S}_2$ zeigen konnten [166, 167]. Auch für reine Seltenerdmetallverbindungen ohne Beteiligung eines Erdalkalimetalls ist dieser Formel- und Strukturtyp bekannt. In den Verbindungen $\text{Sm}_3\text{F}_4\text{S}_2$ [164], $\text{Eu}_3\text{F}_4\text{S}_2$ [190] und $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$ [191] liegen neben dreiwertigen Lanthanoidkationen auch zweiwertige vor, die in diesem Fall die Funktion des Erdalkalimetalls erfüllen. Dies ist auch nicht verwunderlich, denn die Ionenradien von 125 pm für Eu^{2+} und 114 pm für Yb^{2+} , weichen bei einer Koordinationszahl von 8 nur um 10,0 % oder 1,8 % von dem des Ca^{2+} -Kations ($r_i = 112$ pm) ab [35]. Schließlich kristallisieren die zweiwertigen Fluoride SEF_2 von Samarium [192, 193], Europium [192, 194–196] und Ytterbium [192, 197–199] ebenfalls in der gleichen prototypischen Kristallstruktur wie CaF_2 [146, 147] selbst. Anders als bei $\text{Sm}_3\text{F}_4\text{S}_2$ [164], $\text{Eu}_3\text{F}_4\text{S}_2$ [190]

und $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$ [191] sind erdalkalimetallfreie Verbindungen vom Typ $\text{SE}_3\text{F}_4\text{S}_2$ für die Seltenerdmetalle $SE = \text{La} - \text{Nd}$ jedoch nicht denkbar, da diese üblicherweise nicht über stabile zweiwertige Kationen verfügen.

7.2 Synthese

Wasser- und luftstabile Einkristalle vom Formeltyp $\text{CaSE}_2\text{F}_4\text{S}_2$ mit $SE = \text{La} - \text{Nd}$ konnten durch die Reaktion des Seltenerdmetalls mit seinem Trifluorid, sowie Schwefel und Calciumfluorid nach Gleichung 7.1 erhalten werden. Hierfür wurden die Edukte in einer Argon-Glovebox in Niobampullen eingewogen. Diese Niobampullen wurden anschließend verschweißt und innerhalb von evakuierten verschlossenen Kieselglasampullen getempert. Die Eduktgemenge wurden für 5 Tage bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten und anschließend mit $4\text{ }^\circ\text{C/h}$ bis auf $650\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Im Anschluss wurde der Ofen abgeschaltet und die Abkühlung auf Zimmertemperatur abgewartet. Für die Einkristall-Röntgenbeugung (SCXRD) wurde nach dem Öffnen der Ampullen und dem Waschen der Rohprodukte mit demin. Wasser aus jedem Ansatz ein geeigneter plättchenförmiger Einkristall ausgewählt.



7.3 Kristallographische Daten und Kristallstrukturbeschreibung

Die Verbindungen vom Formeltyp $\text{CaSE}_2\text{F}_4\text{S}_2$ mit $SE = \text{La} - \text{Nd}$ kristallisieren tetragonal in der Raumgruppe $I4/mmm$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle analog zu $\text{CaSm}_2\text{F}_4\text{S}_2$ und $\text{SrCe}_2\text{F}_4\text{S}_2$ [166, 167] sowie $\text{Sm}_3\text{F}_4\text{S}_2$ [164], $\text{Eu}_3\text{F}_4\text{S}_2$ [190] und $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$ [191]. In Tabelle 7.1 und 7.2 sind die entsprechenden kristallographischen Daten aus der Einkristalldiffraktion aufgelistet. Hierbei wurden die Verbindungen mit teilweisen Mischbesetzungen der Lagen zu $\text{Ca}_{0,41}\text{La}_{2,59}\text{F}_{3,40}\text{O}_{0,60}\text{S}_2$, $\text{Ca}_{0,55}\text{Ce}_{2,45}\text{F}_{3,50}\text{O}_{0,50}\text{S}_2$, $\text{Ca}_{0,63}\text{Pr}_{2,37}\text{F}_{3,65}\text{O}_{0,35}\text{S}_2$ und $\text{Ca}_{0,64}\text{Nd}_{2,37}\text{F}_{3,65}\text{O}_{0,35}\text{S}_2$ verfeinert. Jedoch werden diese der Einfachheit halber im Fließtext weiterhin als $\text{CaSE}_2\text{F}_4\text{S}_2$ mit $SE = \text{La} - \text{Nd}$ bezeichnet. Tabelle 7.3 zeigt die Lageparameter der einzelnen Atome in den $\text{CaSE}_2\text{F}_4\text{S}$ -Phasen mit $SE = \text{La} - \text{Nd}$. Die a -Achse der $\text{CaSE}_2\text{F}_4\text{S}$ -Vertreter entspricht in etwa jener, des entsprechenden Seltenerdmetall(III)-Fluoridsulfids SEFS ($SE = \text{La}$: 404 pm, Ce: 400 pm, Pr: 396 pm, Nd: 393 pm [162, 163]) im PbFCl -Typ und die c -Achse ist etwa um 550 pm länger, als die doppelte c -Achse der SEFS -Vertreter, was recht gut der Gitterkonstante von CaF_2 ($a \approx 546$ pm [146, 147]) entspricht. Der Trend der Entwicklung der Elementarzellparameter mit der Lanthanoidenkontraktion

ist in Abbildung 7.1 zu sehen, denn die Länge der a - und c -Achsen sinken linear entlang der Lanthanoidenkontraktion. Demnach ist $\text{CaSE}_2\text{F}_4\text{S}_2$ als Intergrowth-Verbindung von zwei Teilen SEFS und einem Teil CaF_2 zu beschreiben. Dies wird beim Betrachten der Elementarzellen der genannten Verbindungen in Abbildung 7.2 verdeutlicht. Die a -Achse der $\text{SE}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ -Phasen entspricht hierbei etwa $\sqrt{2}$ der Elementarzelle von CaF_2 .

Tabelle 7.1: Kristallographische Daten von $\text{CaLa}_2\text{F}_4\text{S}_2$ und $\text{CaCe}_2\text{F}_4\text{S}_2$ aus röntgen-diffraktometrischen Einkristalldaten. Hierbei wurden die Verbindungen sauerstoffhaltig als $\text{Ca}_{0,41}\text{La}_{2,59}\text{F}_{3,40}\text{O}_{0,60}\text{S}_2$ und $\text{Ca}_{0,55}\text{Ce}_{2,45}\text{F}_{3,50}\text{O}_{0,50}\text{S}_2$ verfeinert.

Verbindung	$\text{CaLa}_2\text{F}_4\text{S}_2$	$\text{CaCe}_2\text{F}_4\text{S}_2$
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppentyp	$I4/mmm$ (Nr. 139)	
Zellparameter		
a / pm	405,57(2)	400,41(4)
c / pm	1951,36(20)	1943,23(31)
c/a	4,811	4,853
Zahl der Formeleinheiten, Z	2	
Röntgengichte, D_x in g cm^{-3}	4,724	4,904
molares Volumen, V_m in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	96,69	93,80
Diffraktometer	STOE Stadivari	
Analysestrahlung	Mo- K_α ($\lambda = 71,07$ pm)	
Strukturlösung und -verfeinerung	SHELX-97 [188]	
Winkelbereich, 2θ in $^\circ$	4,1 – 64,1	4,2 – 63,0
Messbereich, $\pm h_{\max} \pm k_{\max} \pm l_{\max}$	5, 5, 28	5, 5, 28
Absorptionskoeffizient, μ in mm^{-1}	14,50	15,91
Aufgenommene Reflexe	3335	1708
davon symmetrieunabhängig	201	192
$R_{\text{int}} / R_\sigma$	0,218 / 0,080	0,077 / 0,054
R_1 / wR_2 für alle Reflexe	0,046 / 0,096	0,032 / 0,068
GooF	1,138	0,976
Restelektronendichte, e^- (max. / min.)	3,30 / -1,70	2,08 / -1,85

Tabelle 7.2: Kristallographische Daten von $CaPr_2F_4S_2$ und $CaNd_2F_4S_2$ aus röntgen-diffraktometrischen Einkristalldaten. Hierbei wurden die Verbindungen sauerstoffhaltig als $Ca_{0,63}Pr_{2,37}F_{3,65}O_{0,35}S_2$ und $Ca_{0,64}Nd_{2,37}F_{3,65}O_{0,35}S_2$ verfeinert.

Verbindung	$CaPr_2F_4S_2$	$CaNd_2F_4S_2$
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppentyp	$I4/mmm$ (Nr. 139)	
Zellparameter		
a / pm	396,44(1)	393,93(2)
c / pm	1936,58(11)	1931,73(11)
c/a	4,885	4,904
Zahl der Formeleinheiten, Z	2	
Röntgendichte, D_x in $g\ cm^{-3}$	5,038	5,190
molares Volumen, V_m in $cm^3\ mol^{-1}$	91,64	90,26
Diffraktometer	STOE Stadivari	
Analysestrahlung	Mo- K_α ($\lambda = 71,07$ pm)	
Strukturlösung und -verfeinerung	SHELX-97 [188]	
Winkelbereich, 2θ in $^\circ$	4,2 – 63,8	4,2 – 63,8
Messbereich, $\pm h_{max} \pm k_{max} \pm l_{max}$	5, 5, 28	5, 5, 28
Absorptionskoeffizient, μ in mm^{-1}	20,79	18,63
Aufgenommene Reflexe	4556	5334
davon symmetrieunabhängig	197	193
R_{int} / R_σ	0,073 / 0,026	0,092 / 0,031
R_1 / wR_2 für alle Reflexe	0,041 / 0,065	0,048 / 0,083
Goof	1,178	1,081
Restelektronendichte, e^- (max. / min.)	1,92 / -1,77	1,66 / -2,63

Tabelle 7.3: Atomkoordinaten, Wyckoff-Lagen und äquivalente Auslenkungsparameter der $SE_2CaF_4S_2$ -Vertreter mit $SE = La - Nd$ aus Einkristalldaten.

	Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}/pm^2
$CaLa_2F_4S_2$	Ca1/La1 ^a	$2a$	0	0	0	147(7)
	La2	$4e$	0	0	0,34590(6)	106(43)
	S	$4e$	0	0	0,1945(3)	127(9)
	F/O ^b	$8g$	0	$1/2$	0,0681(5)	264(23)
$CaCe_2F_4S_2$	Ca1/Ce1 ^c	$2a$	0	0	0	158(7)
	Ce2	$4e$	0	0	0,34577(4)	148(3)
	S	$4e$	0	0	0,1953(2)	141(8)
	F/O ^d	$8g$	0	$1/2$	0,0696(3)	263(18)
$CaPr_2F_4S_2$	Ca1/Pr1 ^e	$2a$	0	0	0	168(6)
	Pr2	$4e$	0	0	0,34606(4)	134(2)
	S	$4e$	0	0	0,1955(2)	134(6)
	F/O ^f	$8g$	0	$1/2$	0,0700(3)	230(14)
$CaNd_2F_4S_2$	Ca1/Nd1 ^g	$2a$	0	0	0	202(8)
	Ca2	$4e$	0	0	0,34568(5)	190(3)
	S	$4e$	0	0	0,1953(2)	171(8)
	F/O ^h	$8g$	0	$1/2$	0,0688(4)	405(26)

a: 41,4 zu 58,6; b: 85,0 zu 15,0; c: 54,7 zu 45,3; d: 87,5 zu 12,5;
e: 63,3 zu 36,7; f: 91,2 zu 8,8; g: 63,5 zu 36,5; h: 91,3 zu 8,7

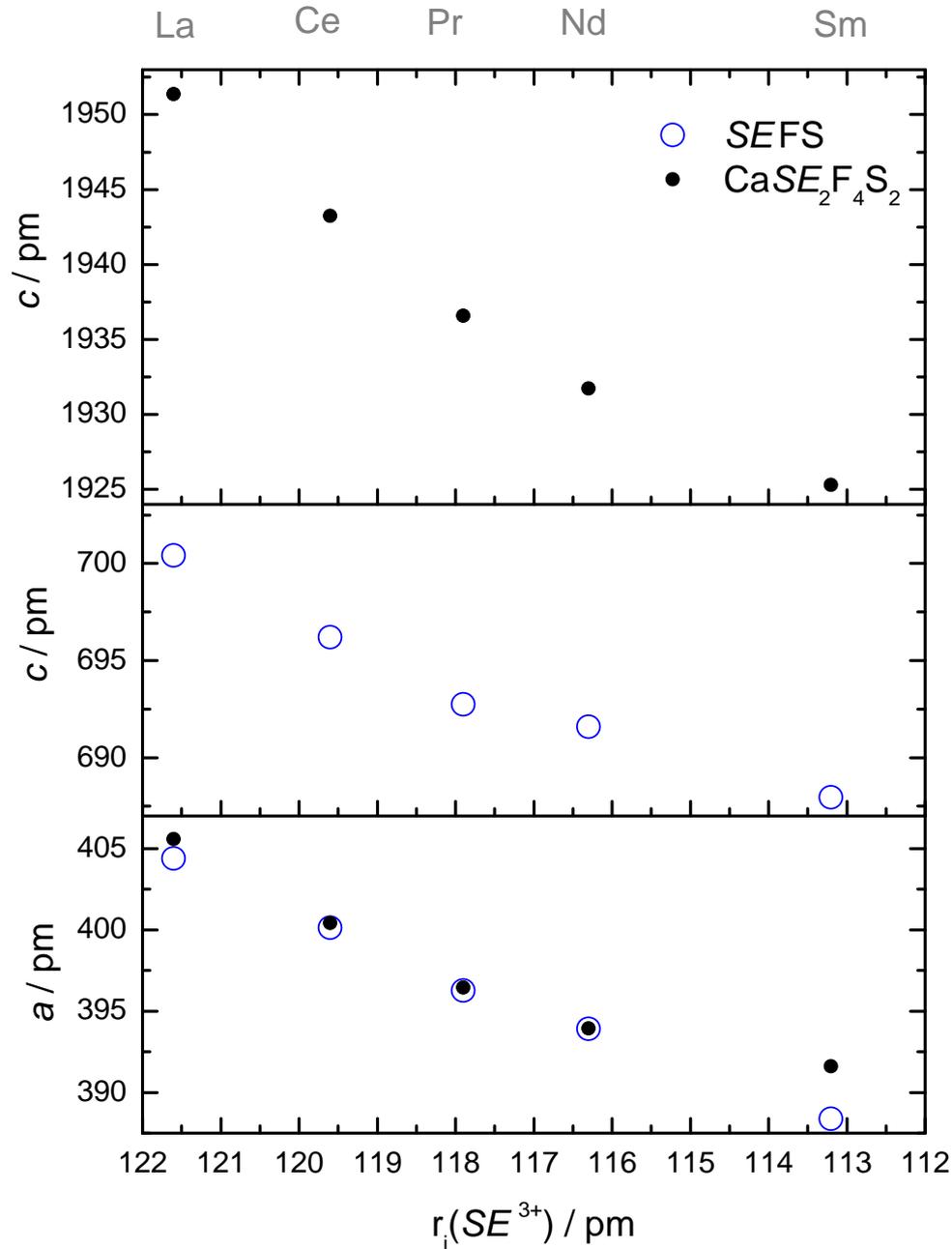


Abbildung 7.1: Experimentell bestimmte Elementarzellparameter der $CaSE_2F_4S_2$ -Vertreter ($SE = La - Nd$) gegen den Ionenradius [35] des entsprechenden dreiwertigen Kations für eine Koordinationszahl von 9 als Punkt dargestellt im Vergleich zu den Elementarzellparametern der ternären SEFS-Phasen ($SE = La - Nd$) [163] als Kreis dargestellt. Die Daten von SmFS stammen aus [163] und jene für $CaSm_2F_4S_2$ aus [166].

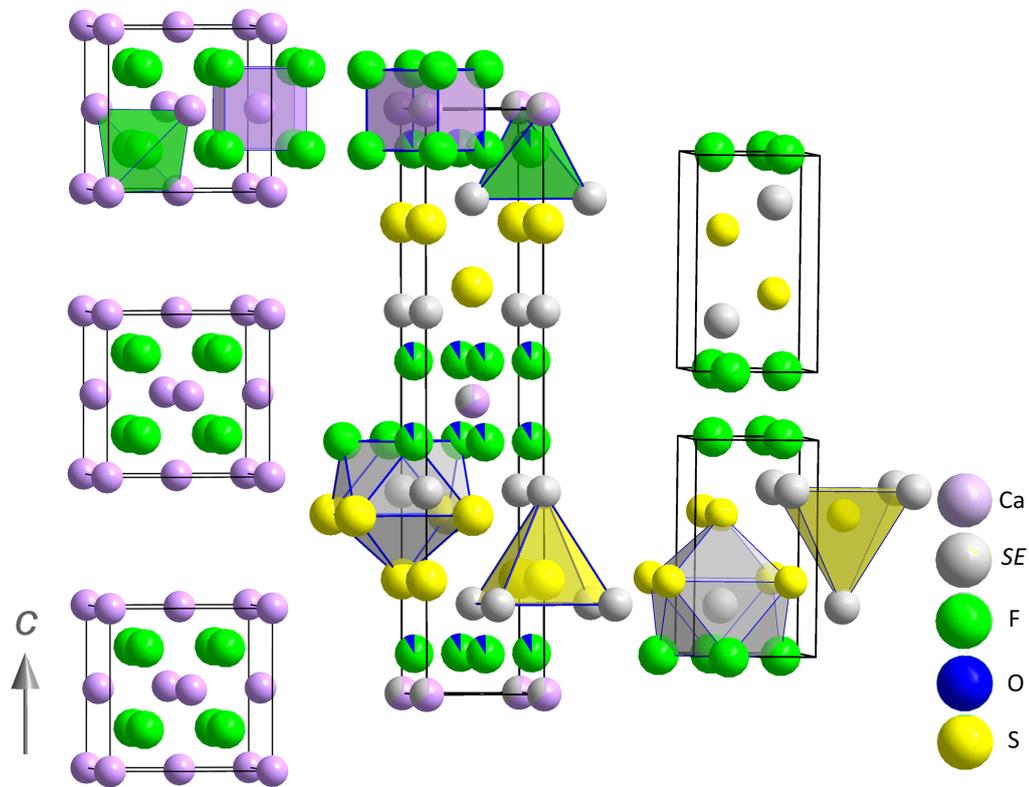


Abbildung 7.2: Erweiterte Elementarzelle von CaF_2 [146, 147] (links), von $\text{CaSE}_2\text{F}_4\text{S}_2$ (Mitte) und von SEFS im PbFCl -Typ [161, 163] (rechts). Die gezeigten Besetzungen in $\text{CaSE}_2\text{F}_4\text{S}_2$ entsprechen exemplarisch denen aus den Einkristalldaten von $\text{CaNd}_2\text{F}_4\text{S}_2$.

In Abbildung 7.2 ist zu erkennen, dass sich die Motive von SEFS im PbFCl -Typ [161, 163] und von CaF_2 [146, 147] in $\text{CaSE}_2\text{F}_4\text{S}_2$ abwechseln. Auf den Ecken der Elementarzelle der $\text{CaSE}_2\text{F}_4\text{S}_2$ -Vertreter sitzt das Ca1/SE1 -Atom, das würfelförmig von acht Fluoridanionen umgeben ist. Diese F^- -Quadrate bilden ein flächenverknüpftes Netzwerk parallel zur ab -Ebene und repräsentieren eine halbe Elementarzelle von CaF_2 [146, 147]. Dasselbe Motiv kommt noch einmal auf Höhe $z/c = 0,5$ vor. Zwischen diesen Ebenen liegt jeweils eine Elementarzelle des PbFCl -Typs, in die das erdalkalimetallfreie SEFS -Komponente kristallisiert [161, 163]. Während die von Ca^{2+} bevorzugte Lage von acht Fluoridanionen umgeben ist ($d(\text{Ca}/\text{SE} - \text{F}) \approx 238 \text{ pm}$), wird die vom Seltenerdmetall bevorzugte Lage von 8+1 Anionen koordiniert. Vier dieser koordinierenden Atome sind Fluoridanionen in einer Distanz von rund 258 pm, während die anderen fünf Kontakte zu Sulfidanionen mit einem Abstand von rund 290 pm bestehen. Die Fluoridanionen sind tetraedrisch von zwei Ca1/SE1 - und von zwei SE2 -Kationen umgeben und die Sulfidanionen ausschließlich von je fünf SE2 -Kationen. Die Koordinationspolyeder in den $\text{CaSE}_2\text{F}_4\text{S}_2$ -Vertretern werden in Abbildung 7.3 gezeigt und die interatomaren Abstände in Tabelle 7.4 aufgelistet. Die Motive der gegenseitigen Zuordnung finden sich in Tabelle 7.5.

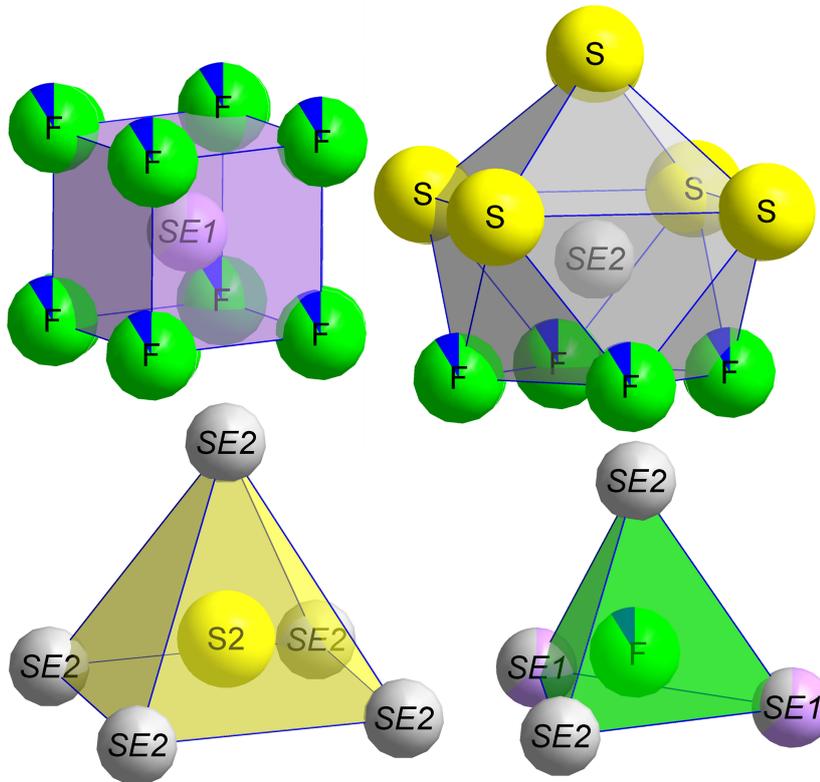


Abbildung 7.3: Koordinationspolyeder in den $\text{CaSE}_2\text{F}_4\text{S}_2$ -Vertretern. Die gezeigten Besetzungsanteile entsprechen exemplarisch denen aus den Einkristalldaten von $\text{CaNd}_2\text{F}_4\text{S}_2$.

Tabelle 7.4: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) in den $\text{CaSE}_2\text{F}_4\text{S}_2$ -Vertretern mit $SE = \text{La-Nd}$.

d/pm	$SE =$	La	Ce	Pr	Nd
$d(\text{Ca1}/SE1\text{-F})$	(8×)	242,4(5)	241,7(1)	240,1(1)	237,3(4)
$d(SE2\text{-F/O})$	(4×)	263,3(6)	259,0(4)	256,3(4)	257,5(5)
$d(SE2\text{-S})$	(4×)	295,5(5)	294,1(5)	291,7(5)	289,6(1)
$d(SE2\text{-S}')$	(1×)	297,4(1)	292,5(1)	291,6(2)	290,3(4)

Tabelle 7.5: Motive der gegenseitigen Zuordnung in den $\text{CaSE}_2\text{F}_4\text{S}_2$ -Vertretern mit $SE = \text{La-Nd}$.

	F/O	S	C.N.
Ca1/SE1	8/2	0/0	8
SE2	4/2	5/5	8+1
C.N.	4	5	

7.4 Mikrosondenuntersuchungen

Die einfachste Vorstellung wäre tatsächlich, dass das zweiwertige Erdalkalimetallkation ausschließlich auf der würfelförmig umgebenen $2a$ -Lage (0|0|0) sitzt und sich das dreiwertige Seltenerdmetallkation ausschließlich auf der $4e$ -Lage (0|0|0,346) in einer überkappten quadratisch-antiprismatischen Umgebung befindet. In der Literatur [166, 167] werden allerdings beide Lagen als mischbesetzt beschrieben. Für die hier vorliegenden Verbindungen aus dieser Reihe wurde dagegen ausschließlich eine Mischbesetzung der $2a$ -Lage (0|0|0) verfeinert. Um eine ladungsneutrale Verbindung zu erhalten, müsste das Verhältnis zwischen Ca^{2+} und SE^{3+} bei exakt 2 zu 1 liegen. Ist dies nicht der Fall, wäre eine Mischbesetzung von Sauerstoff und Fluor auf der $8g$ -Lage (0| $1/2$ |0,069) notwendig. Es wurde zwar kein Oxid bei der Synthese eingewogen, jedoch wäre die Entstehung eines Oxidderivats durch Sauerstoffkontamination aus den Edukten oder über die Wand der Metallkapsel durchaus denkbar. Um dies zu bestätigen oder auszuschließen, wurden EDS-Messungen für die Verbindungen $\text{CaLa}_2\text{F}_4\text{S}_2$, $\text{CaPr}_2\text{F}_4\text{S}_2$ und $\text{CaNd}_2\text{F}_4\text{S}_2$ durchgeführt. Als Beispiel ist die EDS-Messung der Lanthanverbindung in Abbildung 7.4 gezeigt. Tabelle 7.6 vergleicht die gemessenen Elementverteilungen mit den berechneten Werten. Dabei ist zu sehen, dass die gemessenen Werte aus den EDS-Studien von jenen aus der Einkristallstrukturverfeinerung um weniger als 5 % pro Element abweichen und somit eine gute Übereinstimmung herrscht. Die Schulter der $\text{K}\alpha$ -Linie des Fluoratoms bei 0,5 keV entspricht aber der $\text{K}\alpha$ -Linie eines Oxidations, dessen Gehalt auf Grund der Überlagerung der beiden Banden also nicht genau bestimmt werden kann, jedoch von der Software auf unter 5 Atom-% angegeben wurde. Die Bande bei 0,2 keV stammt vom Kohlenstoff aus der Bedampfung bei der Probenpräparation.

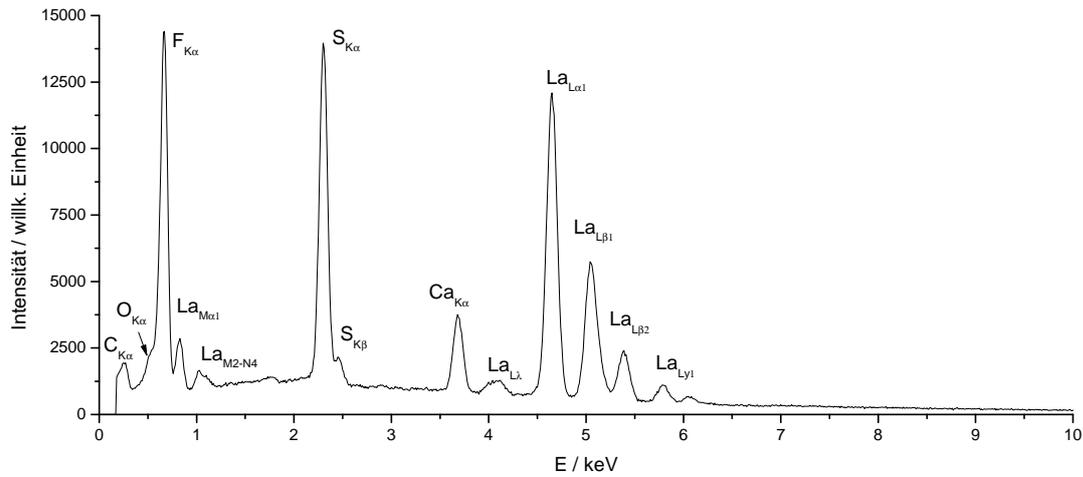


Abbildung 7.4: Energiedispersives Röntgenspektrum (EDS) von $\text{CaLa}_2\text{F}_4\text{S}_2$.

Tabelle 7.6: Die gemessenen Massen- und Stoffmengenanteile, sowie die erwarteten Massen- und Stoffmengenanteile für die $\text{CaSE}_2\text{F}_4\text{S}_2$ -Vertreter mit $SE = \text{La}, \text{Pr}$ und Nd verglichen mit den Werten aus der Verfeinerung aus den Einkristallstrukturdaten.

Element	EDS-Messung		Erwartung für $\text{CaSE}_2\text{F}_4\text{S}_2$		aus Einkristalldaten	
	Massen-%	Atom-%	Massen-%	Atom-%	Massen-%	Atom-%
La	65,51	25,2	60,66	22,22	69,92	28,78
Ca	3,56	4,71	8,75	11,11	3,19	4,56
F	14,64	40,84	16,59	44,44	12,55	37,78
O	1,28	4,25	—	—	1,87	4,56
S	15,01	25,00	14,00	22,22	12,46	22,22
Pr	65,67	25,28	61,00	22,22	67,02	26,33
Ca	3,67	4,97	8,67	11,11	5,07	7,00
F	14,14	40,19	16,45	44,44	13,92	40,66
O	0,99	3,34	—	—	1,12	3,89
S	15,53	26,23	13,88	22,22	12,87	22,22
Nd	64,05	23,65	61,55	22,22	67,46	26,28
Ca	6,40	8,51	8,55	11,11	5,03	7,06
F	15,19	42,40	16,21	44,44	13,71	40,56
O	1,00	3,33	—	—	1,11	3,89
S	13,37	22,13	13,69	22,22	12,68	22,22

8 Ein gemischtvalentes Ytterbium(II,III)-Fluorid: $\text{Yb}_{12}\text{F}_{31}$

8.1 Einleitung

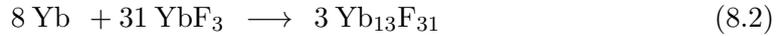
In den Systemen $SE(\text{II})\text{F}_2$ - $SE(\text{III})\text{F}_3$ wurden Ende der 1970er Jahre von *Greis* Verbindungen wie $SE_3\text{F}_7$, $SE_{14}\text{F}_{33}$, $SE_{27}\text{F}_{64}$ und $SE_{13}\text{F}_{32-\delta}$ ($SE = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$) beschrieben [196, 197, 200]. Auch für Thulium wird von einer Verbindung vom Formeltyp $\text{Tm}_{13}\text{F}_{32}$ berichtet [201]. Die genannten Verbindungen wurden in Folge von Pulverröntgenbeugungsexperimenten beschrieben. Während für Samarium [192, 193, 202–204], Europium [192, 194, 195] und Ytterbium [198, 199] die rein zweiwertigen Fluoride $SE(\text{II})\text{F}_2$ gut bekannt sind, soll für Thulium nur das gemischtvalente $\text{Tm}_{13}\text{F}_{32}$ existieren [201]. *Zimmermann* [205, 206] gelang es, erstmals auch Einkristalle von $\text{Eu}_{13}\text{F}_{30}\text{S}$ und $\text{Eu}_{13}\text{F}_{32}$ zu erhalten. In diesen Verbindungen liegt das Europium sowohl zweiwertig als auch dreiwertig gemäß der Schreibweise $\text{Eu}(\text{II})_7\text{Eu}(\text{III})_6\text{F}_{32}$ bzw. $\text{Eu}(\text{II})_7\text{Eu}(\text{III})_6\text{F}_{30}\text{S}$ vor. Die Kristallstruktur beider Verbindungen unterscheidet sich allerdings kaum. Im Zuge dieser Arbeit wurde versucht, ob eine Verbindung vom Formeltyp $\text{Yb}_{13}\text{F}_{32}$ ebenfalls in Form von Einkristallen zu synthetisieren ist. Außerdem war die Frage zu klären, ob auch Se^{2-} anstelle von S^{2-} in die Basisstruktur eingebaut werden kann. Leider gelang die Synthese von $\text{Yb}_{13}\text{F}_{30}\text{Se}$ nicht, stattdessen wird im Folgenden über $\text{Yb}_{12}\text{F}_{31}$ berichtet.

8.2 Synthese

Bei der ersten Idee war eine gemischtvalente Verbindung mit der Zusammensetzung $\text{Yb}(\text{II})\text{Yb}(\text{III})_3\text{F}_4\text{Se}_2$ in der Struktur von $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$ [191] geplant. Entsprechend wurden Ytterbium (Yb), Ytterbium(III)-Fluorid (YbF_3) und Selen (Se) nach Reaktionsgleichung 8.1 in eine Niobampulle eingewogen und mit Natriumchlorid (NaCl) als Flussmittel für 5 Tage bei 850 °C getempert und so miteinander zur Umsetzung gebracht. Durch eine Abkühlrate von 4 °C/h sollten gezielt Einkristalle erhalten werden.



Allerdings waren keinerlei Einkristalle mit der Zusammensetzung $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{Se}_2$ nach Gleichung 8.1 zu gewinnen. Stattdessen befanden sich gelbe Einkristalle vom vermeintlichen Formeltyp „ $\text{Yb}_{13}\text{F}_{31}$ “ in der Probe, die nach Gleichung 8.2 entstanden sein könnten.



Das eingewogene Selen wurde nicht eingebaut (Kapitel 8.4) Beim Waschen des Rohprodukts mit demin. Wasser färbte sich das Waschwasser durch Reste von Selen allerdings rot, was jedoch zu keiner Zerstörung der gelben Einkristalle führte.

8.3 Kristallographische Daten und Kristallstrukturbeschreibung

Ein gelbes Plättchen wurde für die Einkristalldiffraktometrie verwendet und dessen Kristallstruktur als $\text{Yb}_{13}\text{F}_{31}$ in der Kristallstruktur von $\text{Eu}_{13}\text{F}_{32}$ [205, 206] gelöst. Die neue Verbindung kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 148) mit $a = 1415,98(7)$ und $c = 963,57(5)$ pm ($c/a = 0,680$) mit $Z = 3$. Die entsprechenden kristallographischen Daten sind Tabelle 8.1 zu sehen. In Tabelle 8.2 sind die Lageparameter der Atome nach der Verfeinerung zusammen mit den *Wyckoff*-Positionen und den äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter aufgelistet. Bei der Verfeinerung der Einkristalldaten wurde der Besetzungsfaktor der Lagen von Yb1 freigegeben. *Zimmermann* [205] fand in $\text{Eu}_{13}\text{F}_{32}$ auf der *Wyckoff*-Lage (0|0|0,1250(5)) ein Fluorid- bzw. in $\text{Eu}_{13}\text{F}_{30}\text{S}$ auf der *Wyckoff*-Lage (0|0|0) ein Sulfidanion. Bei Vorgabe eines Fluoratoms auf die *Wyckoff*-Lage (0|0|0,1250) wurde dies nach mehreren Verfeinerungszyklen auf der Lage (0|0|0,3) oder (0|0|0,064) gefunden. Die Lage (0|0|0,3) kann nicht von einem Fluoridanionen besetzt sein, da dieses einen Abstand von nur 190 pm zu Yb1 haben würde. Die Lage (0|0|0,064) kann ebenfalls nicht voll besetzt werden, da dieses Atom zu sich selbst in einem Abstand von 124 pm stünde. Entsprechend wurde die Besetzung des F6-Anions auf der Lage (0|0|0,067) auf 50 % festgelegt. Ein Selenatom auf der Lage (0|0|0) wäre ebenfalls denkbar gewesen, wird jedoch durch die EDS-Messung (Kapitel 8.4) ausgeschlossen. Das zu 79 % besetzte Yb1-Atom wird von zwölf Fluoridanionen in Form eines sechsfach überkappten trigonalen Antiprismas umgeben. Das voll besetzte Yb2 ist in Form eines vierfach überkappten trigonalen Prismas von zehn Fluoridatomen umgeben. Die Umgebung des Yb3 kann als überkapptes trigonales Antiprisma beschrieben werden. Abbildung 8.1 zeigt Ausschnitte aus der Kristallstruktur von $\text{Yb}_{13}\text{F}_{31}$. Die Koordinationspolyeder um die Ytterbiumatome sind in Abbildung 8.2 zu sehen.

Tabelle 8.1: Kristallographische Daten von $\text{Yb}_{13}\text{F}_{31}$ aus Röntgendiffraktionsexperimenten mit Mo- K_α -Strahlung an einem ausgewählten Einkristall.

Verbindung	$\text{Yb}_{12,8}\text{F}_{31}$
Farbe	gelb
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppentyp	$R\bar{3}m$ (Nr. 148)
Strukturtyp	$\text{Eu}_{13}\text{F}_{32}$ [196, 197, 200, 205, 206]
Zellparameter	
a / pm	1415,98(7)
c / pm	963,57(5)
c/a	0,680
Zahl der Formeleinheiten, Z	3
Röntgendichte, D_x in g cm^{-3}	8,348
molares Volumen, V_m in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	335,85
Diffraktometer	Bruker-Nonius κ -CCD
Analysestrahlung	Mo- K_α ($\lambda = 71,07$ pm)
Strukturlösung und -verfeinerung	SHELX-97 [188]
Winkelbereich, 2θ in $^\circ$	5,4 – 54,9
Messbereich, $\pm h \pm k \pm l$	18, 18, 12
Absorptionskoeffizient, μ (mm^{-1})	54,15
Extinktionskoeffizient, g	0,00017(1)
Aufgenommene Reflexe	8904
davon symmetrieunabhängig	859
$R_{\text{int}} / R_\sigma$	0,067 / 0,107
R_1 / wR_2 für alle Reflexe	0,051 / 0,107
Goof	1,089
Restelektronendichte e^- (max. / min.)	-2,63 / 2,47

Tabelle 8.2: Atomkoordinaten, *Wyckoff*-Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von $\text{Yb}_{13}\text{F}_{31}$ aus Einkristalldaten.

Atom	<i>Wyckoff</i> -Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}/pm^2
Yb1*	3b	0	0	$1/2$	279(11)
Yb2	18f	0,10252(7)	0,34783(7)	0,16328(9)	259(4)
Yb3	18f	0,18556(7)	0,13380(7)	0,17808(8)	155(4)
F1	18f	0,1883(9)	0,1351(9)	0,4154(11)	203(23)
F2	18f	0,0382(9)	0,1345(9)	0,2473(12)	314(28)
F3	18f	0,2393(8)	0,3061(8)	0,2537(11)	171(23)
F4	18f	0,3568(8)	0,2498(8)	0,0886(11)	179(23)
F5	18f	0,1618(9)	0,2185(9)	0,0034(12)	305(27)
F6*	6c	0	0	0,0671(43)	367(93)**

*Besetzung von Yb1: 79,3(11) %, Besetzung von F6: 50 %, **: U_{iso} .

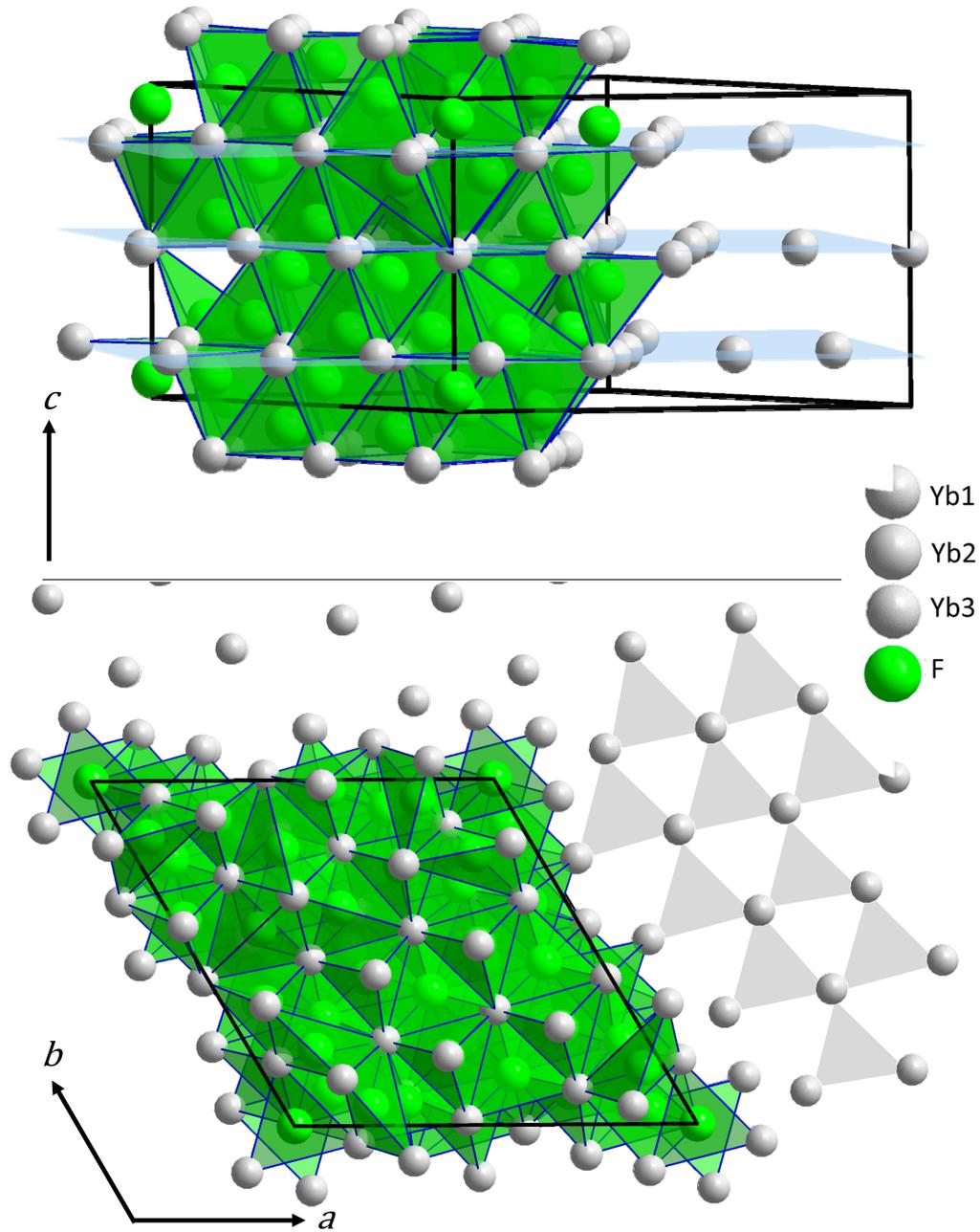


Abbildung 8.1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Yb}_{12}\text{F}_{31}$ mit einer halb gefüllten Elementarzelle und eingezeichneter Polyeder um die Fluoridanionen sowie die Ebenen $z/c = 0,18$, $z/c = 0,5$ und $z/c = 0,83$, welche die Ytterbiumkationen enthalten (oben). Unten ist eine erweiterte Elementarzelle mit Blick auf die ab -Ebene zu sehen.

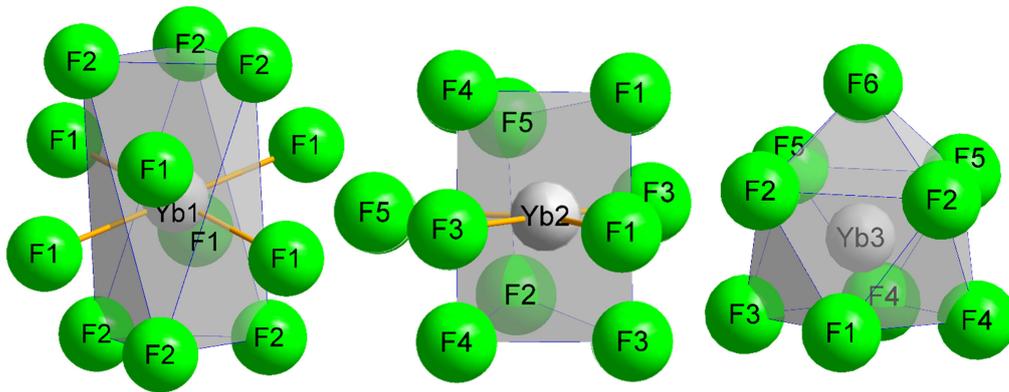


Abbildung 8.2: Koordinationspolyeder um das Ytterbium in $\text{Yb}_{13}\text{F}_{31}$.

Auf $z/c = 0,18$ sowie auf $z/c = 0,5$ und auf $z/c = 0,83$ befinden sich Ebenen, in denen die Ytterbiumkationen lokalisiert sind. Diese lassen sich in Form von Dreiecken mit Abständen von 370 bis 407 pm miteinander verbinden. Zwischen diesen Ebenen liegen die Fluoridanionen, die in Form von regelmäßigen, aber auch stark verzerrten Tetraedern aus Ytterbiumkationen umgeben sind (Abbildung 8.3). Das $(\text{F6})^-$ -Anion bildet hiervon eine Ausnahme, denn es liegt 110 pm von einer Ebene entfernt, die von drei Yb3-Atomen aufgespannt wird. Ausgewählte interatomare Abstände in $\text{Yb}_{13}\text{F}_{31}$ sind in Tabelle 8.3 aufgelistet und die Motive der gegenseitigen Zuordnung erscheinen in Tabelle 8.4.

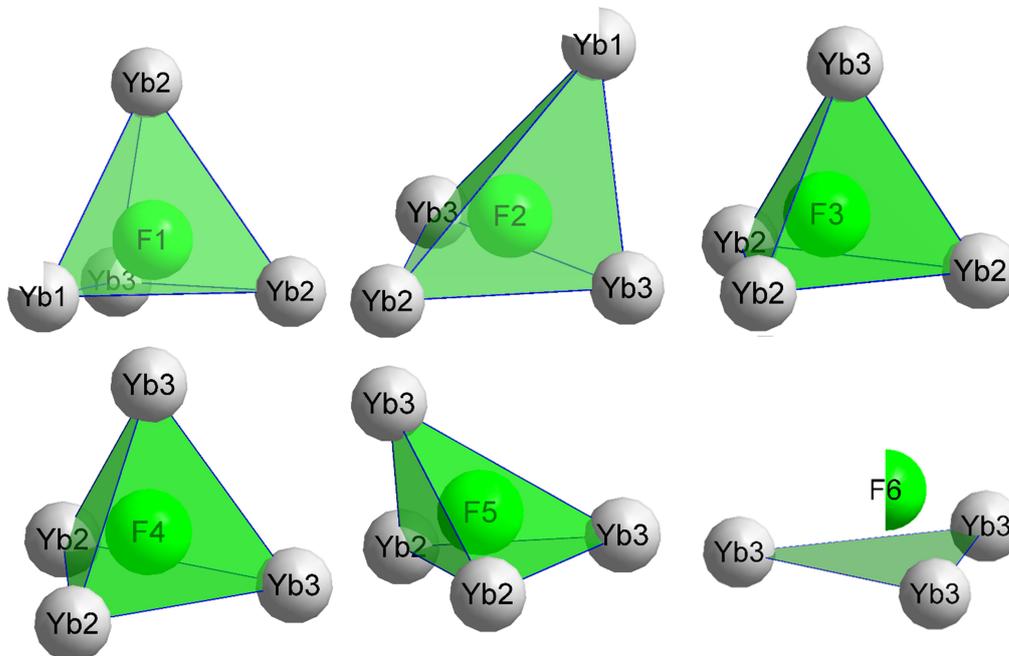


Abbildung 8.3: Kationische Koordinationsumgebung der Fluoridanionen in $\text{Yb}_{13}\text{F}_{31}$.

Tabelle 8.3: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) in $\text{Yb}_{13}\text{F}_{31}$.

Atompaar		d / pm
$d(\text{Yb1-F1})$	(6×)	251,7(12)
$d(\text{Yb1-F2})$	(6×)	297,0(12)
$\bar{d}(\text{Yb1-F})$	(C.N. = 12)	274,4
$d(\text{Yb2-F1})$	(1×)	238,9(12)
$d(\text{Yb2-F1}')$	(1×)	250,7(12)
$d(\text{Yb2-F2})$	(1×)	280,3(16)
$d(\text{Yb2-F3})$	(1×)	242,0(10)
$d(\text{Yb2-F3}')$	(1×)	243,6(9)
$d(\text{Yb2-F3}''')$	(1×)	245,0(9)
$d(\text{Yb2-F4})$	(1×)	243,0(11)
$d(\text{Yb2-F4}')$	(1×)	244,6(11)
$d(\text{Yb2-F5})$	(1×)	282,3(12)
$d(\text{Yb2-F5}')$	(1×)	294,3(14)
$\bar{d}(\text{Yb2-F})$	(C.N. = 10)	256,5
$d(\text{Yb3-F1})$	(1×)	228,7(11)
$d(\text{Yb3-F2})$	(1×)	219,5(14)
$d(\text{Yb3-F2}')$	(1×)	221,3(11)
$d(\text{Yb3-F3})$	(1×)	228,2(11)
$d(\text{Yb3-F4})$	(1×)	229,6(14)
$d(\text{Yb3-F4}')$	(1×)	231,0(9)
$d(\text{Yb3-F5})$	(1×)	218,8(13)
$d(\text{Yb3-F5}')$	(1×)	223,1(13)
$d(\text{Yb3-F6})$	(1×)	259,3(12)
$\bar{d}(\text{Yb3-F})$	(C.N. = 9)	228,8

Tabelle 8.4: Motive der gegenseitigen Zuordnung in $\text{Yb}_{13}\text{F}_{31}$.

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	C.N.
Yb1	6/1	6/1	0/0	0/0	0/0	0/0	12
Yb2	2/2	1/1	3/2	2/2	2/2	0/0	10
Yb3	1/1	1/2	1/2	2/2	2/2	1/3	9
C.N.	4	4	4	4	4	3	

8.4 Mikrosondenuntersuchungen

Die *Wyckoff*-Lage 3a ist in $\text{Eu}_{13}\text{F}_{30}\text{S}$ [205, 206] mit Schwefel besetzt, bleibt jedoch in $\text{Eu}_{13}\text{F}_{32}$ [205, 206] leer. Stattdessen enthält dort die *Wyckoff*-Lage 6b Fluoridanionen. Da dies die Ecken der Elementarzelle und die Richtung entlang der *c*-Achse betrifft und sehr nah aneinander erfolgt, verschimmt die entsprechende Elektronendichte und diese Lage ist durch Röntgenbeugung nur schwer von 3a zu unterscheiden. Deshalb wurde der entsprechende Einkristall mittels EDS-Analyse auf das Vorhandensein von Selen untersucht. Das entsprechende Röntgenspektrum ist in Abbildung 8.4 dargestellt. Tabelle 8.5 vergleicht die gemessenen Elementverteilungen mit den berechneten Werten.

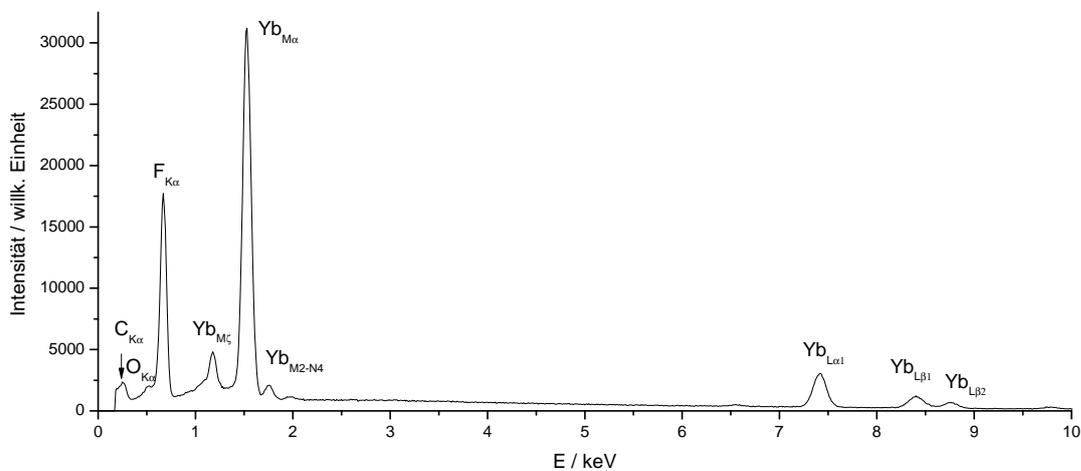


Abbildung 8.4: Energiedispersives Röntgenspektrum (EDS) von $\text{Yb}_{13}\text{F}_{31}$ im Bereich von 0 bis 10 keV.

Tabelle 8.5: Die gemessenen Massen- und Stoffmengenanteile, sowie die erwarteten Massen- und Stoffmengenanteile für Ytterbium und Fluor in $\text{Yb}_{13}\text{F}_{32}$ und in $\text{Yb}_{12}\text{F}_{31}$ aus Einkristalldaten.

Element	EDS-Messung		Erwartung für $\text{Yb}_{13}\text{F}_{32}$		Erwartung für $\text{Yb}_{13}\text{F}_{31}$	
	Massen-%	Atom-%	Massen-%	Atom-%	Massen-%	Atom-%
Yb	76,0	28,5	78,7	28,9	77,9	28,0
F	22,9	66,5	21,3	71,1	22,1	72,0
O	1,1	5,0	-	-	-	-

In der EDS-Messung wurde kein Selen gefunden, weshalb der Elektronendichte bei $(0|0|0,067)$ ein halbes Fluoridanion zugewiesen wurde. Die gemessenen Massen- und Atom-% an Ytterbium und an Fluor haben nur eine geringe Abweichung von den erwarteten Werten für $\text{Yb}_{13}\text{F}_{32}$, was einer Verbindung mit ausschließlich vollbesetzten *Wyckoff*-Lagen entspricht, aber auch für das über die Kristallstrukturverfeinerung erhaltene „ $\text{Yb}_{13}\text{F}_{31}$ “. Die Schulter der $\text{K}\alpha$ -Linie des Fluoridatoms bei 0,5 keV entsteht durch die $\text{K}\alpha$ -Linie eines Oxids, dessen Gehalt auf Grund der Überlagerung der beiden

Banden nicht genau bestimmt werden kann, jedoch von der Software auf 5 Atom-% angegeben wurde. Die Bande bei 0,2 keV stammt vom Kohlenstoff aus der Bedampfung bei der Probenpräparation.

8.5 Bond-Valence-Betrachtungen

Unter der Annahme, dass alle *Wyckoff*-Lagen voll besetzt wären, würde die Verbindung mit der Zusammensetzung $\text{Yb}_{13}\text{F}_{32}$ als $\text{Yb(II)}_7\text{Yb(III)}_6\text{F}_{32}$ beschrieben werden können. Allerdings wurde über die röntgenographische Kristallstrukturverfeinerung eine Zusammensetzung von „ $\text{Yb}_{12,8}\text{F}_{31}$ “ gefunden. Mittels der EDS-Untersuchung sollte die Zusammensetzung als $\text{Yb}_{12}\text{F}_{28}\text{O}_2$ beschrieben werden können. Ein Fluoridanion liegt immer einfach negativ geladen vor und ein Oxidanion mit zweifach negativer Ladung. Dementsprechend müssen in beiden Fällen sowohl Yb^{2+} - als auch Yb^{3+} -Kationen vorliegen, damit die Verbindung neutral ist. Auf welcher der gegebenen *Wyckoff*-Lagen bevorzugt ein zwei- oder ein dreiwertiges Ytterbiumkation vorliegt, kann über die Betrachtung der Bindungsabstände und Koordinationszahlen diskutiert werden. Mit einer Bond-Valence-Berechnung werden die Bindungslängen sogar quantitativ einbezogen. Ein Fluoridanion kann sowohl tetraedrisch als auch trigonal planar von Kationen umgeben sein. Dasselbe gilt aber auch für ein Oxidanion, wobei dieses bevorzugt tetraedrisch umgeben ist. Da die Anionen (außer $(\text{F}_6)^-$) allesamt tetraedrisch umgeben sind, muss hierfür ebenfalls die Bond-Valence-Rechnung herangezogen werden. Um eine ladungsneutrale Stöchiometrie zu erhalten, sollte die Verbindung „ $\text{Yb}_{13}\text{F}_{31}$ “ als $\text{Yb(II)}_8\text{Yb(III)}_5\text{F}_{31}$ und $\text{Yb}_{12}\text{F}_{28}\text{O}_2$ als $\text{Yb(II)}_4\text{Yb(III)}_8\text{F}_{28}\text{O}_2$ geschrieben werden. Da ein zweiwertiges Kation größer ist als ein dreiwertiges, wird für dieses auch eine größere Koordinationszahl mit größeren Abständen möglich. Der Ionenradius eines Yb^{2+} -Kations beträgt 114 pm und der eines Yb^{3+} -Kations 98,5 pm (jeweils bei einer Koordinationszahl von 8) [35]. Für die Bond-Valence-Berechnung werden die Parameter von *Brese* und *O'Keeffe* [48] verwendet. Die entsprechenden Bond-Valence-Summen sind in Tabelle 8.6 aufgelistet. Hierbei wurde der Anteil unterbesetzter Lagen mit dem Prozentsatz ihrer Besetzung berücksichtigt. Dabei ist zu erkennen, dass mit einer Bond-Valence-Summe von 1,73 und 1,74 Yb^{2+} -Kationen auf den Lagen $(0|0|1/2)$ (= Yb1) und $(0,1025|0,3478|0,1633)$ (= Yb2) sitzen sollten und die Yb^{3+} -Kationen eher auf der Lage von Yb3 $(0,1856|0,1338|0,1781)$. Für $\text{Yb(II)}_8\text{Yb(III)}_5\text{F}_{31}$ ging es auf, dass die Yb^{2+} -Kationen auf den Lagen des Yb1 und Yb2 sitzen und das Yb^{3+} -Kationen eher auf der Lage von Yb3. Für $\text{Yb(II)}_4\text{Yb(III)}_8\text{F}_{28}\text{O}_2$ gibt es allerdings mehr dreiwertige Ytterbiumatome, weshalb die Lage des Yb1 als auch des Yb2 vermutlich mit zweiwertigem und dreiwertigem Ytterbium mischbesetzt wären. Unter der Annahme, dass auch

Oxidationen in der Verbindung vorhanden sind, sollten sich diese am ehesten auf der Lage des $(F4)^-$ -Anions mit einer Bond-Valence-Summe von 1,36 befinden, wobei alle Bond-Valence-Summen nahe bei 1 für reines Fluorid stehen.

Tabelle 8.6: Bond-Valence-Summen aller Atomlagen in „ $Yb_{12,8}F_{31}$ “ unter Verwendung der Parameter von *Breese* und *O’Keeffe* [48] für Ytterbium, Fluorid und Oxid. Der Anteil unterbesetzter Lagen wurde mit dem Prozentsatz ihrer Besetzung berücksichtigt.

	Wyckoff-Lage	Besetzung (%)	Bond-Valence-Summe		
			Yb	F	O
Yb1	$(0 0 1/2)$	79,3	1,73		
Yb2	$(0,10251 0,34776 0,16329)$	100	1,74		
Yb3	$(0,18563 0,13386 0,17825)$	100	3,00		
F1	$(0,1880 0,1355 0,4151)$	100		0,90	1,21
F2	$(0,0383 0,1345 0,2467)$	100		0,95	1,28
F3	$(0,2394 0,3064 0,2540)$	100		0,99	1,33
F4	$(0,3571 0,2501 0,0889)$	100		1,07	1,44
F5	$(0,1620 0,2184 0,0027)$	100		0,94	1,27
F6	$(0 0 0,0064)$	50		0,86	1,16

9 Darstellung und Kristallstrukturbeschreibung des fluoridreichen Samarium(II)-Fluoridchlorids $\text{Sm}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$

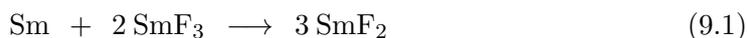
9.1 Einführung

Die meisten Seltenerdmetalle liegen bevorzugt in der Oxidationsstufe +III vor. Manche sind außerdem in der Oxidationsstufe +II oder +IV bekannt. Dies ist dadurch begründet, dass vollbesetzte, halbbesetzte oder leere Schalen bevorzugt werden. Lanthan liegt in elementarer Form mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]5d^16s^2$ vor und als dreiwertiges Kation mit der Edelgaskonfiguration $[\text{Xe}]$ von Xenon. Cer ist auch in der Oxidationsstufe +IV bekannt, da aus dem Grundzustand $[\text{Xe}]4f^26s^2$ vier Elektronen abgegeben werden können, um die Xenon-Konfiguration zu erreichen. Gibt Europium zwei Elektronen ab, so liegt es mit einer halbvollen Schale in der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^7$ vor, was einer halbvollen f -Schale entspricht. Das benachbarte Samarium kann analog dazu ebenfalls als zweiwertiges Kation mit der selben Elektronenkonfiguration wie Eu^{3+} , nämlich $[\text{Xe}]4f^6$, auftreten. Zwei Beispiele für Verbindungen des zweiwertigen Samariums sind SmF_2 [202] und SmCl_2 [207], die aufgrund des unterschiedlichen Ionenradius von F^- und Cl^- in verschiedenen Kristallstrukturen vorliegen. Neben diesen zwei Grenzfällen ist auch das gemischte Halogenid SmFCl [208] bekannt, aber nun auch eine fluoridreiche Phase mit der Zusammensetzung $\text{Sm}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$, analog zu $\text{Eu}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$ [209]. Im Folgenden wird über die Synthese des neuen Fluoridchlorids $\text{Sm}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$, sowie die Neubestimmung der Gitterkonstanten von SmF_2 und SmFCl , aber auch dem durch Oxidanhaftungen aus der Ampullenwand entstandenen SmFO berichtet.

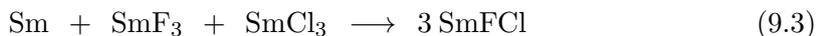
Die nachfolgenden Ergebnisse über SmF_2 , SmFCl und SmFO wurden auf der IUCr-Konferenz in Prag 2021 präsentiert und in der Zeitschrift *Acta Crystallogr. A* veröffentlicht [193]. Die Kristallstruktur von $\text{Sm}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$ wurde auf der 33. ECM-Konferenz 2022 in Versailles präsentiert und ebenfalls in der Zeitschrift *Acta Crystallogr. A* veröffentlicht [210].

9.2 Synthese

Elementares Samarium ist genauso wie Samarium(III)-Fluorid und Samarium(III)-Chlorid bei diversen Chemikalienhändlern käuflich erhältlich. Die zweiwertigen Halogenide müssen hingegen selbst synthetisiert werden und können durch Tempern einer Mischung von Samariumpulver und Samarium(III)-Fluorid oder Samarium(III)-Chlorid nach Gleichung 9.1 und 9.2 durch Synproportionierungsreaktionen erhalten werden.



Wird sowohl das Fluorid als auch das Chlorid des dreiwertigen Samariums zusammen mit elementarem Samarium in eine Niobampulle gegeben und erhitzt, so entsteht das gemischte Samarium(II)-Fluoridchlorid SmFCl neben $\text{Sm}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$ nach Gleichung 9.3 und 9.4.



Während Einkristalle von SmF_2 und SmCl_2 als rote Plättchen vorliegen, bildet SmFCl orangefarbene Plättchen und $\text{Sm}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$ rote Nadeln (Abbildung 9.1). Eine Mischung von SmF_2 , SmFCl und SmFO , sowie einzelne Kristalle von $\text{Sm}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$, entstanden bei 850 °C aus einem Gemenge von elementarem Samarium und Samarium(III)-Fluorid in einer Schmelze aus NaCl nach dem Abkühlen mit 5 °C/h in einer Niobampulle. Für die Bildung von SmFO ist dreiwertigem Samarium waren vermutlich an der Ampullenwand haftende Oxidspuren verantwortlich.

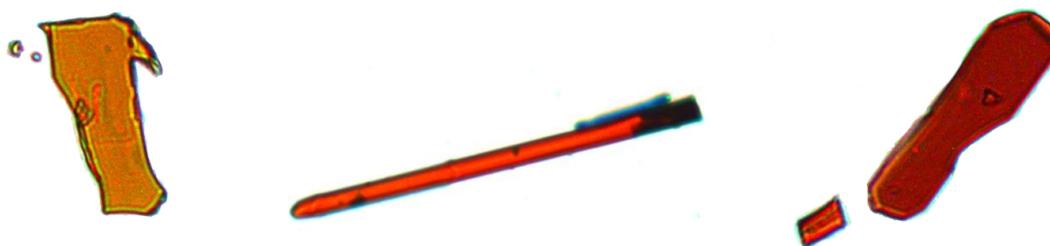


Abbildung 9.1: Lichtmikroskopische Aufnahme von ausgewählten Einkristallen von SmFCl (links), von $\text{Sm}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$ (Mitte) und von SmF_2 (rechts).

9.3 Kristallographische Daten und Kristallstrukturbeschreibung

Das gemessene Pulverdiffraktogramm, das eine Mischung aus Samarium(II)-Fluorid (SmF_2), Samarium(II)-Fluoridchlorid (SmFCl), Samarium(III)-Fluoridoxid (SmFO) sowie Einkristalle von $\text{Sm}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$ enthielt, ist in Abbildung 9.2 zu sehen. Die *Rietveld*-Verfeinerung [85, 102] ergab ein Verhältnis der bei der Synthese entstandenen Produkte von 70:25:5 für SmF_2 : SmFO : SmFCl . Dabei stellte sich heraus, dass die erhaltenen Gitterkonstanten der Verbindungen um bis zu 1,3 % von denen aus der ICSD-Datenbank abweichen. Die Gitterkonstanten von SmF_2 (CaF_2 -Typ [146, 147]) wurden von *Catalano*

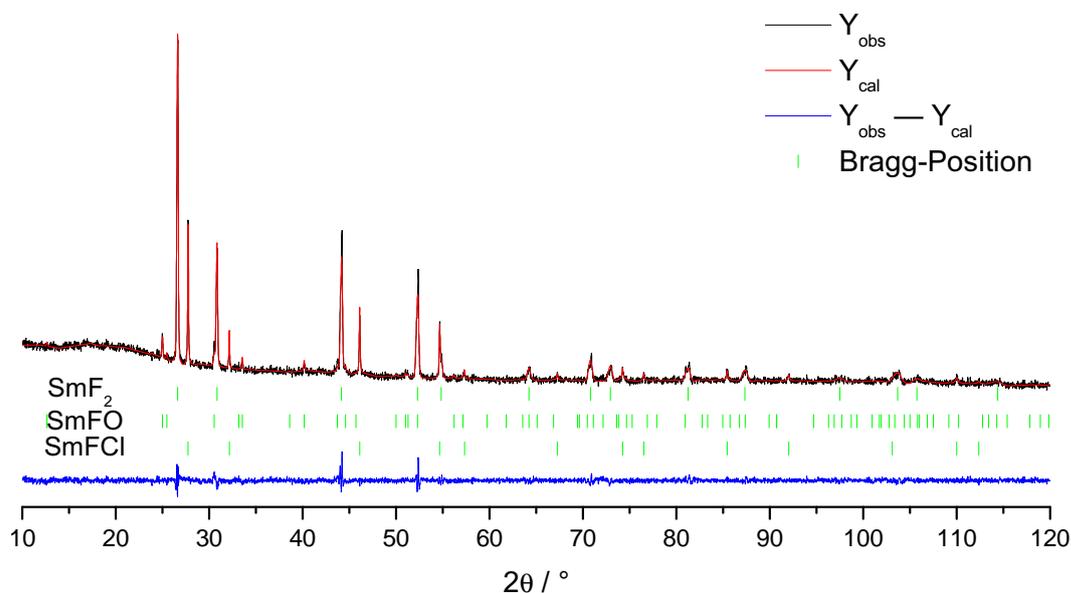


Abbildung 9.2: Graphische Darstellung der *Rietveld*-Verfeinerung von Samarium(II)-Fluorid (SmF_2), Samarium(II)-Fluoridchlorid (SmFCl), Samarium(III)-Fluoridoxid (SmFO) im Bereich von 15 bis 120° . Verwendet wurde $\text{Cu-}K_{\alpha 1}$ -Strahlung am STOE Stadi-P mit linearem PSD-Detektor in Transmissionsgeometrie.

und Mitarbeitern mit $a = 586$ pm angegeben [202] und in späteren Publikationen mit $a = 587,10$ pm [192, 203] oder, wie in der ICSD eingetragen, mit $a = 586,7$ pm [204]. Im Zuge dieser Arbeit wurden diese mit $a = 579,62(3)$ pm verfeinert. Die kristallographischen Daten von SmFO (ebenfalls im CaF_2 -Typ [146, 147]) stammen aus dem Jahr 1950 und die Gitterkonstante ist gegeben mit $a = 551,9$ pm [211]. Die in dieser Arbeit verfeinerte a -Achse hat eine Länge von $556,31(3)$ pm. Für SmFCl , das analog zu den Seltenerdmetall(III)-Fluoridsulfiden (*SEFS*) [98, 162–167] im PbFCl -Typ [161]

kristallisiert, gibt es in der ICSD einen Eintrag aus dem Jahr 1979 mit $a = 413,3$ und $c = 699,0$ pm [208]. Im Zuge dieser Arbeit wurden die Gitterkonstanten mit $a = 413,7(1)$ und $c = 699,1(3)$ pm verfeinert. Die kristallographischen Daten aus den betreffenden *Rietveld*-Verfeinerungen [85, 102] sind in Tabelle 9.1 aufgelistet. Neben SmF_2 und SmFCl , die eindeutig im Pulver zu erkennen waren, wurden auch rote nadelförmige Einkristalle von $\text{Sm}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$ gefunden. Die kristallographischen Daten aus der Einkristallröntgendiffraktion für SmF_2 , SmFCl und $\text{Sm}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$ sind in Tabelle 9.2 zu sehen.

Tabelle 9.1: Kristallographische Daten von SmF_2 , SmFO und SmFCl nach *Rietveld*-Verfeinerungen aus Pulverdaten.

Verbindung	SmF_2	SmFO	SmFCl
Farbe	rot	blaugelb	orange
Kristallsystem	kubisch	kubisch	tetragonal
Raumgruppentyp	$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)	$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)	$P4/nmm$ (Nr. 129)
Strukturtyp	CaF_2 [146]	CaF_2 [146]	PbFCl [161]
Zellparameter			
a / pm	579,62(3)	556,31(3)	413,7(1)
c / pm	$= a$	$= a$	699,1(3)
c/a	1	1	1,690
Zahl der Formeleinheiten, Z	4	4	2
Röntgendichte, D_x in g cm^{-3}	5,777	7,151	5,686
molares Volumen, V_m in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	29,32	25,92	36,03
Winkelbereich, 2θ in $^\circ$		10 – 120	
Diffraktometer		STOE Stadi-P mit PSD-Detektor	
Analysestrahlung		Cu- $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 154,06$ pm)	
Strukturlösung und -verfeinerung		FULLPROF [85, 102]	
R_p		2,39	
R_{wp}		5,87	
R_{exp}		4,17	
χ^2		1,98	
CSD-Nummer	siehe Tab. 9.2	2087286	siehe Tab. 9.2

Tabelle 9.2: Kristallographische Einkristalldaten von SmF₂, SmFCl und Sm₇F₁₂Cl₂.

Verbindung	SmF ₂	SmFCl	Sm ₇ F ₁₂ Cl ₂
Farbe	rot	orange	rot
Kristallsystem	kubisch	tetragonal	hexagonal
Raumgruppentyp	$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)	$P4/nmm$ (Nr. 129)	$P\bar{6}$ (Nr. 174)
Strukturtyp	CaF ₂ [146]	PbFCl [161]	Eu ₇ F ₁₂ Cl ₂ [209]
Zellparameter			
a / pm	580,31(4)	413,59(5)	1004,52(7)
c / pm	= a	699,34(8)	394,75(3)
c/a	1	1,691	0,393
Zahl der Formeleinheiten, Z	4	2	1
Röntgendichte, D_x in g cm ⁻³	6,402	5,686	6,505
molares Volumen, V_m in cm ³ mol ⁻¹	30,03	36,02	207,69
Diffraktometer	Bruker-Nonius κ -CCD		STOE Stadi-Vari
Analysestrahlung	Mo- K_α ($\lambda = 71,07$ pm)		
Strukturlösung und -verfeinerung	SHELX-97 [188]		
Winkelbereich, 2θ in °	12,2 – 54,6	5,8 – 54,9	4,7 – 65,5
Messbereich, $\pm h \pm k \pm l$	7, 7, 7	5, 5, 9	15, 15, 4
Absorptionskoeffizient, μ in mm ⁻¹	29,08	25,29	29,79
Extinktionskoeffizient, g	0,060(9)	0,011(2)	0,0134(9)
Aufgenommene Reflexe	468	1663	5535
davon symmetrieunabhängig	23	104	914
$R_{\text{int}} / R_\sigma$	0,048 / 0,014	0,084 / 0,027	0,052 / 0,041
R_1 / wR_2 für alle Reflexe	0,013 / 0,031	0,020 / 0,031	0,040 / 0,093
GooF	1,323	1,096	1,069
Restelektronendichte e ⁻ (max. / min.)	-0,39 / 0,60	-0,73 / 1,05	-3,77 / 3,92
CSD-Nummer	2087284	2087285	2126941

Da die Kristallstrukturen von SmF_2 [202] und SmFCl [208] schon länger bekannt sind, wird hier nicht in die Tiefe gehend darauf eingegangen. SmF_2 [202] kristallisiert im *Fluorit*-Typ [146] und SmFCl [208] im *Matlockit*-Typ [161]. $\text{Sm}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$ kristallisiert analog zu $\text{Eu}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$ [209], $\text{Ba}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$ [212], $\text{Sr}_7\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ [213] und $\text{Ca}_7\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ [214] hexagonal in der Raumgruppe $P\bar{6}$ mit $a = 1004,52(7)$ und $c = 394,75(3)$ pm mit $Z = 1$. Abbildung 9.3 zeigt die erweiterte Elementarzelle von $\text{Sm}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$ mit eingezeichneten Polyedern um die Fluoridanionen. Hierbei sind alle Samarium(III)-Kationen von neun Anionen in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas umgeben. $(\text{Sm}1)^{2+}$ besetzt $\bar{6}$ -Lage und ist folglich von sechs $(\text{F}4)^-$ -Anionen trigonal prismatisch umgeben und die Kappen werden von drei $(\text{F}1)^-$ -Atomen gebildet. Die Kationen $(\text{Sm}2)^{2+}$ und $(\text{Sm}1)^{3+}$ liegen auf einer Spiegelebene und sind von jeweils zwei Chlorid- und sieben Fluorid-Anionen umgeben (Abbildung 9.4). Während die $[(\text{Sm}1)(\text{F}1)_3(\text{F}4)_6]^{2-}$ -Polyeder durch Flächenverknüpfung Stränge entlang $[001]$ bilden, treten die dreifach überkappten trigonalen Prismen um $(\text{Sm}2)^{2+}$ und $(\text{Sm}3)^{2+}$ zu trimeren Strängen entlang $[001]$ mit den Chloridanionen in der Mitte zusammen. Der trimere Strang der $(\text{Sm}3)^{2+}$ -umgebenden Polyeder ist in Abbildung 9.5 gezeigt. Die Fluoridanionen $(\text{F}1)^- - (\text{F}3)^-$ sind tetraedrisch von Samarium(II)-Kationen umgeben, das $(\text{F}4)^-$ -Anion ist jedoch in Form einer quadratischen Pyramide von Sm^{2+} -Kationen umgeben. Die Chloridanionen werden von sechs Samarium(II)-Kationen in Form von trigonalen Prismen koordiniert. Die Koordinationspolyeder um alle Halogenidanionen in $\text{Sm}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$ sind in Abbildung 9.6 gezeigt. Die aus der Verfeinerung der Einkristalldiffraktionsdaten erhaltenen Lageparameter von $\text{Sm}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$ im $\text{Ba}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$ -Typ [212] sind in Tabelle 9.3 aufgelistet. Ausgewählte interatomare Abstände von $\text{Sm}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$ im $\text{Ba}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$ -Typ [212] lassen sich Tabelle 9.4 entnehmen. Die Motive der gegenseitigen Zuordnung werden in Tabelle 9.5 dargestellt.

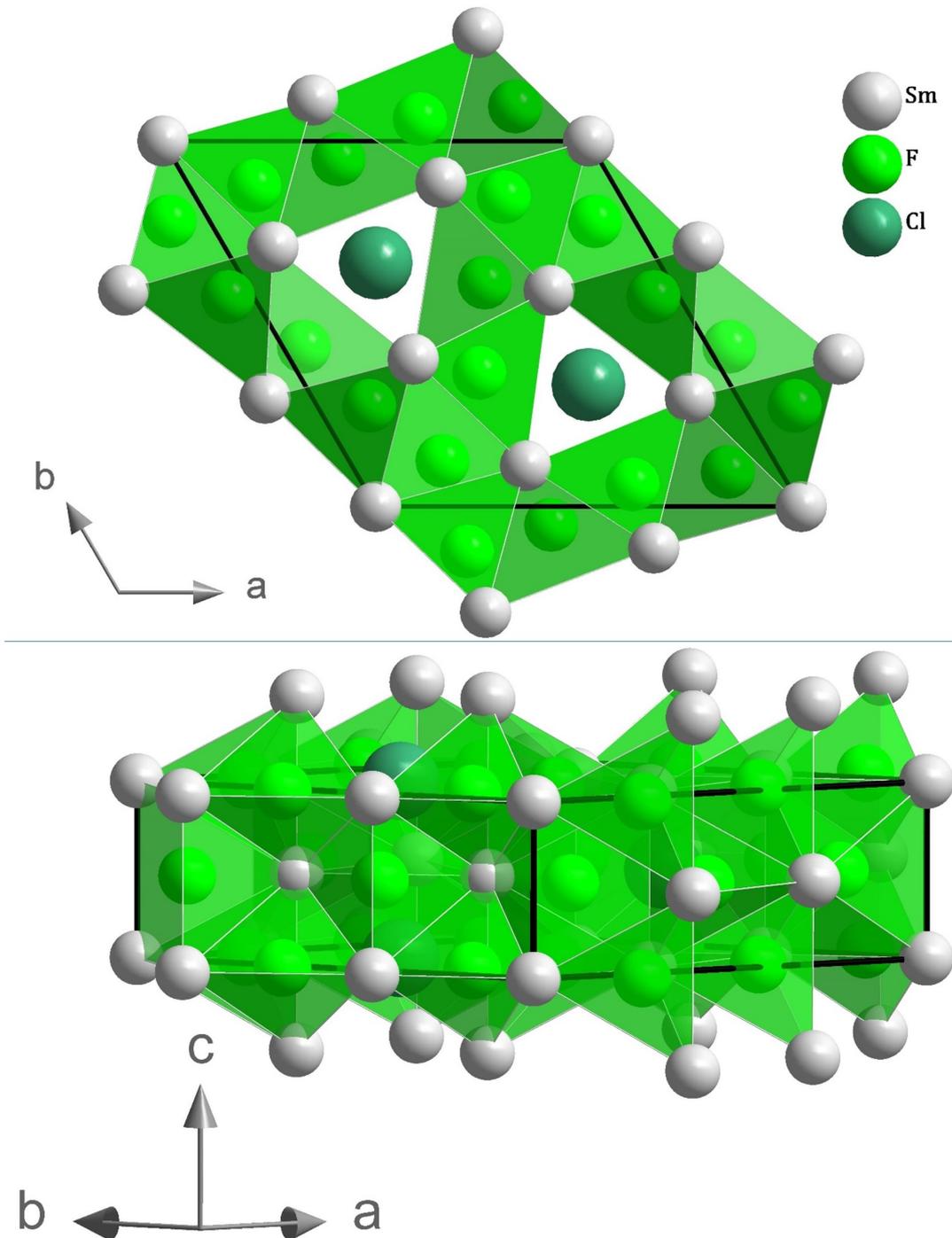


Abbildung 9.3: Graphische Darstellung der erweiterten Elementarzelle von $\text{Sm}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$ im $\text{Ba}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$ -Typ [212] mit eingezeichneten Polyedern um die Fluoridanionen in Blickrichtung der c -Achse (oben) und entlang $[110]$ (unten).

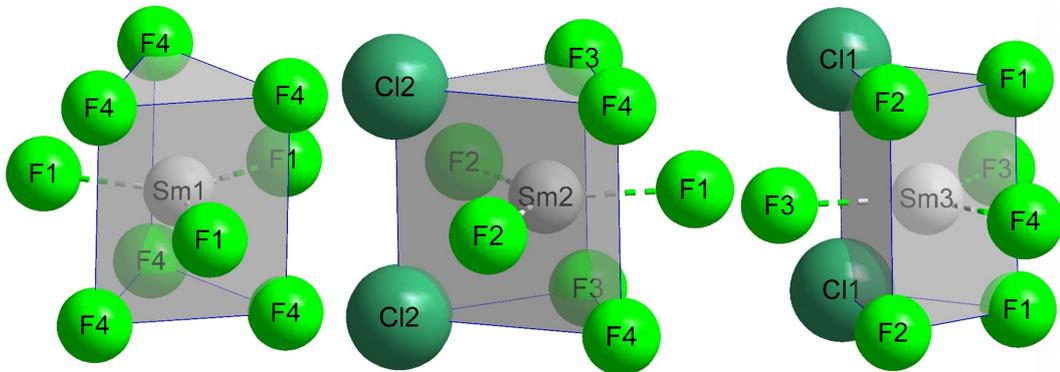


Abbildung 9.4: Graphische Darstellung der Koordinationspolyeder um die Sm^{2+} -Kationen in $\text{Sm}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$.

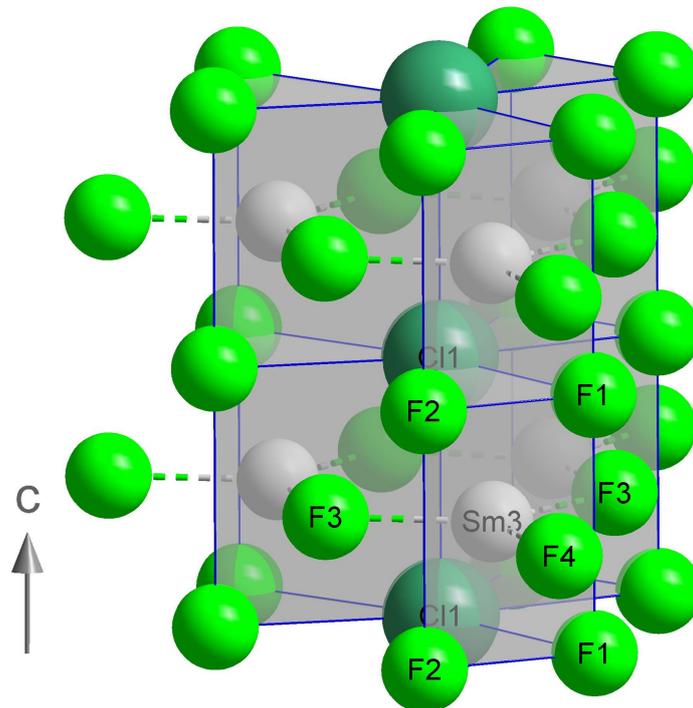


Abbildung 9.5: Strang aus $[(\text{Sm}3)(\text{F}1)_2(\text{F}2)_2(\text{F}3)_2(\text{F}4)(\text{Cl}1)_2]^{7-}$ -Polyedertrimeren entlang $[001]$ in $\text{Sm}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$, der in analoger Form auch gemäß $[(\text{Sm}2)(\text{F}1)_1(\text{F}2)_2(\text{F}3)_2(\text{F}4)_2(\text{Cl}2)_2]^{7-}$ existiert.

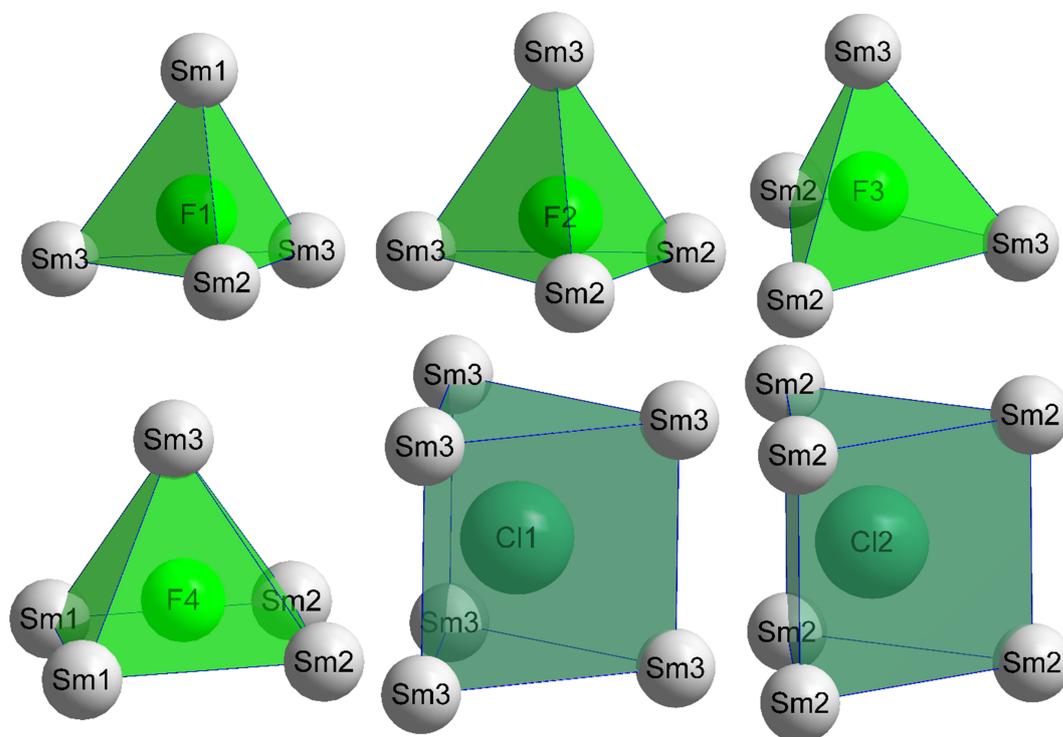


Abbildung 9.6: Koordinationspolyeder um die Fluorid- und Chloridanionen in $\text{Sm}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$.

Tabelle 9.3: Lageparameter, *Wyckoff*-Positionen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $\text{Sm}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$ im $\text{Ba}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$ -Typ [212] aus Einkristalldatenverfeinerung.

Atom	<i>Wyckoff</i> -Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$
Sm1	1 <i>a</i>	0	0	0	233(4)
Sm2	3 <i>j</i>	0,40813(12)	0,11180(12)	0	121(3)
Sm3	3 <i>k</i>	0,28917(11)	0,40317(11)	$1/2$	92(2)
F1	3 <i>j</i>	0,1226(14)	0,2757(14)	0	18(3)
F2	3 <i>j</i>	0,4264(16)	0,3659(16)	0	23(4)
F3	3 <i>k</i>	0,0501(14)	0,4375(14)	$1/2$	11(3)
F4	3 <i>k</i>	0,2195(15)	0,1250(15)	$1/2$	21(3)
Cl1	1 <i>c</i>	$1/3$	$2/3$	0	193(19)
Cl2	1 <i>f</i>	$2/3$	$1/3$	$1/2$	110(17)

Tabelle 9.4: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) in $\text{Sm}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$.

Atompaar		d / pm
$d(\text{Sm1-F1})$	(3×)	249,3(11)
$d(\text{Sm1-F4})$	(6×)	275,1(12)
$\bar{d}(\text{Sm1-F})$	(C.N. = 9)	266,5
$d(\text{Sm2-F1})$	(1×)	246,5(15)
$d(\text{Sm2-F2})$	(1×)	246,6(18)
$d(\text{Sm2-F2}')$	(1×)	256,7(12)
$d(\text{Sm2-F3})$	(2×)	249,9(10)
$d(\text{Sm2-F4})$	(2×)	278,5(8)
$d(\text{Sm2-Cl2})$	(2×)	313,3(1)
$\bar{d}(\text{Sm2-F})$	(7×)	258,1
$\bar{d}(\text{Sm2-F/Cl})$	(C.N. = 9)	270,3
$d(\text{Sm3-F1})$	(2×)	249,1(6)
$d(\text{Sm3-F2})$	(2×)	253,7(12)
$d(\text{Sm3-F3})$	(1×)	248,4(11)
$d(\text{Sm3-F3}')$	(1×)	259,7(16)
$d(\text{Sm3-F4})$	(1×)	251,7(15)
$d(\text{Sm3-Cl1})$	(2×)	315,2(1)
$\bar{d}(\text{Sm3-F})$	(7×)	252,2
$\bar{d}(\text{Sm3-F/Cl})$	(C.N. = 9)	266,2

Tabelle 9.5: Motive der gegenseitigen Zuordnung in $\text{Sm}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$.

	F1	F2	F3	F4	Cl1	Cl2	C.N.
Sm1	3/1	0/0	0/0	6/2	0/0	0/0	9
Sm2	1/1	2/2	2/2	2/2	0/0	6/2	9
Sm3	2/2	2/2	2/2	1/1	6/2	0/0	9
C.N.	4	4	4	5	6	6	

10 NaY[SO₄]₂ · H₂O und NaY[SO₄]₂

10.1 Einführung

Beim Versuch, über eine nasschemische Syntheseroute YF[SO₄] zu synthetisieren, entstand zuerst zufällig NaY[SO₄]₂ · H₂O. Die Verbindung YF[SO₄] wäre als Präkursor für die Synthese von Yttrium-Fluoridoxid (YFO) denkbar gewesen, das in Eu³⁺-dotierter Form als Leuchtstoff bekannt ist [25]. YF[SO₄] wurde im Jahre 2000 zufällig während einer hydrothermalen Synthese bei 380 °C und 210 MPa neben Y[OH][SO₄], Y₂Cu[OH]₃F[SO₄]₂ · H₂O und YNi[OH]₃[SO₄] gefunden [215]. Hierbei wurde ähnlich wie bei den Seltenerdmetall(III)-Fluoridoxocarbonaten *SEF*[CO₃] (Kapitel 3) vorgegangen und eine Lösung aus Natriumfluorid (NaF) und Natriumsulfat (Na₂[SO₄]) zu einer Lösung aus Y[NO₃]₃ · 5H₂O zugegeben. In einem Reagenzglas wurde erst die Lösung aus NaF und Na₂[SO₄] vorgelegt und anschließend die Oberfläche mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Im nächsten Schritt wurde die Y³⁺-haltige Nitrat-Lösung darauf gegeben. Die Idee war, durch das Einfrieren der Oberfläche die schnelle Durchmischung der beiden Lösungen zu verhindern, um durch langsame Diffusion nach dem Auftauen ein besseres Kristallwachstum zu erhalten. Nach einigen Wochen, als das Volumen der Lösung durch isothermes Eindampfen bereits deutlich verringert war, wurde der entstandene Bodensatz untersucht. Neben pulverförmigem YF₃ (ermittelt über PXRD) waren auch Einkristalle von NaY[SO₄]₂ · H₂O enthalten.

Da diese Kristalle von NaY[SO₄]₂ · H₂O farblos waren, ist eine Lumineszenz von mit Eu³⁺-Kationen dotierten Probe zu erwarten. Entsprechend bestünde ein wissenschaftliches Interesse durch eine mögliche Anwendung dieser neuen Verbindung und so wurde versucht, diese gezielt zu synthetisieren.

Die Verbindung NaY[SO₄]₂ · H₂O kristallisiert trigonal in der Raumgruppe *P*3₂21 oder *P*3₁21 ist auch als mit Lanthanoiden vergesellschaftetes Mineral mit dem Namen *Chinleite-(Y)* [216] bekannt, das allerdings erst im Jahr 2017 entdeckt wurde. Über die Jahre wurden einige Vertreter des Formeltyps Na*SE*[SO₄]₂ · H₂O (*SE* = La – Nd, Sm – Dy) von anderen Arbeitsgruppen auf unterschiedlichen Wegen synthetisiert und charakterisiert. Bereits im Jahre 1977 wurde der erste Vertreter dieser Reihe (NaCe[SO₄]₂ · H₂O) entdeckt [217]. Neben den Vertretern mit Seltenerdmetallen [218–226] konnte auch ein Vertreter mit Plutonium synthetisiert werden [227]. Anstatt Na-

trium ließ sich auch Silber in die Kristallstruktur einbauen [228]. Wird das einwertige Kation allerdings durch ein größeres Alkalimetall, wie etwa Kalium oder Rubidium ausgetauscht, so kristallisieren die Verbindungen mit analoger Stöchiometrie in einer anderen Kristallstruktur (monoklin, $P2_1/c$) im $\text{RbCe}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Typ [229–235].

Von den Oxosulfaten $\text{NaEu}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaTb}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaDy}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden in früheren Arbeiten schon Lumineszenzspektren aufgenommen [218, 219]. Auch mit Ce^{3+} -Kationen dotierte Proben von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden schon auf ihre Lumineszenz hin untersucht [226] und weisen ein Emissionsmaximum bei 322 nm auf.

Bei den wasserfreien Natrium-Seltenerdmetall-Oxosulfaten $\text{NaSE}[\text{SO}_4]_2$ sind nur die Erbium- [236] und Thuliumvertreter [237] in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ sowie $\text{NaLa}[\text{SO}_4]_2$ [238] und $\text{NaNd}[\text{SO}_4]_2$ [236] in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ bekannt.

Die nachfolgenden Ergebnisse zum wasserhaltigen Natrium-Yttrium-Oxosulfat-Monohydrat $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und dessen wasserfreiem Folgeprodukt Natrium-Yttrium-Oxosulfat $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ wurden bereits 2021 in der Zeitschrift *Crystals* [239] publiziert. Fast zeitgleich mit dieser Publikation wurde die Kristallstruktur vom $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auch von einer anderen Arbeitsgruppe veröffentlicht [240]. Jedoch enthält unsere Arbeit unter anderem einen großen Beitrag zur Lumineszenz der mit Eu^{3+} -Kationen dotierten Proben, während der andere Beitrag sich mit nicht-linear optischen Effekten (NLO) beschäftigt [240].

10.2 Synthese

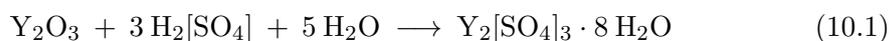
Das wasserhaltige Natrium-Yttrium-Oxosulfat-Monohydrat $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kann durch Eindampfen einer Lösung aus $\text{Y}_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2[\text{SO}_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ erhalten werden. Allerdings wurde dabei im PXRD-Experiment meist neben der Zielverbindung $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auch noch $\text{Y}_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [241] gefunden. Durch Zugabe eines Überschusses an $\text{Na}_2[\text{SO}_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ist neben der Zielverbindung auch noch $\text{Na}_2[\text{SO}_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ zu finden. Als ideales Experiment zur Gewinnung von phasenreinem $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hat sich herausgestellt, dass die hydrothermale Behandlung einer definierten Mischung von $\text{Y}_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2[\text{SO}_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ im molaren Verhältnis von 1 zu 1,2 zum bestmöglichen Resultat führt (Gleichung 10.2). Die hierfür verwendete Menge an Wasser sollte möglichst gering gehalten werden, da $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Wasser gut löslich ist. Bei einer Einwaage von 5,5 mmol $\text{Y}_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und 6,6 mmol $\text{Na}_2[\text{SO}_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ in 4 ml demin. Wasser wurde eine Ausbeute von $\frac{2}{3}$ der theoretisch möglichen erhalten. Das Eduktgemenge wurde hierzu in einem 25 ml Teflonautoklaven über Nacht bei 190 °C gehalten. Eine langsame Abkühlrate verbessert die Kristallgröße.

Durch Abkühlen mit 5 °C pro Stunde konnten Einkristalle mit einer Größe von bis zu 0,3 mm Kantenlänge (Abbildung 10.1) erhalten werden. Das wasserhaltige Produkt kann anschließend mit wenig Ethanol gewaschen und mit Diethylether oberflächentrocknet werden.

Das verwendete Yttriumoxosulfat-Hydrat ($\text{Y}_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) wurde in einem vorgelagerten Schritt innerhalb von knapp zwei Stunden hergestellt, indem Yttriumsesquioxid Y_2O_3 in Schwefelsäure gelöst wurde und diese Lösung bis zur Trockene eingedampft wurde (Gleichung 10.1). Dabei ist darauf zu achten, dass das stöchiometrische Verhältnis von 1 zu 3 zwischen Yttriumsesquioxid und Schwefelsäure streng eingehalten wird, da sonst als Nebenphasen Verbindungen wie beispielsweise $(\text{H}_3\text{O})\text{Y}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [242], $\text{Y}[\text{HSO}_4]_3$ [243] oder $\text{Y}[\text{HSO}_4]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [243] entstehen können.

Das wasserfreie Natrium-Yttrium-Oxosulfat ($\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$) wird erhalten, wenn die wasserhaltige Vorstufe $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ unter Luft oder Argon auf Temperaturen von mehr als 180 °C erhitzt werden (Gleichung 10.3). Die Kristallinität dieser wasserfreien Phase erhöht sich bei höheren Temperaturen deutlich. Allerdings ist darauf zu achten, dass eine Temperatur von 800 °C nicht überschritten wird, da sich diese dann weiter zersetzt (Kapitel 10.4). Von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ konnten auf diese Weise allerdings keine Einkristalle erhalten werden. Die Kristallstruktur ließ sich allerdings über die *Rietveld*-Methode problemlos verfeinern.

Zur Synthese von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2:\text{Eu}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2:\text{Eu}^{3+}$ mit einem Dotierungsgrad von 0,5 mol-% kann analog vorgegangen werden wie bei den undotierten Proben, allerdings mit teilweisem Ersatz von $\text{Y}_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ durch $\text{Eu}_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, das analog zu $\text{Y}_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ hergestellt werden kann.



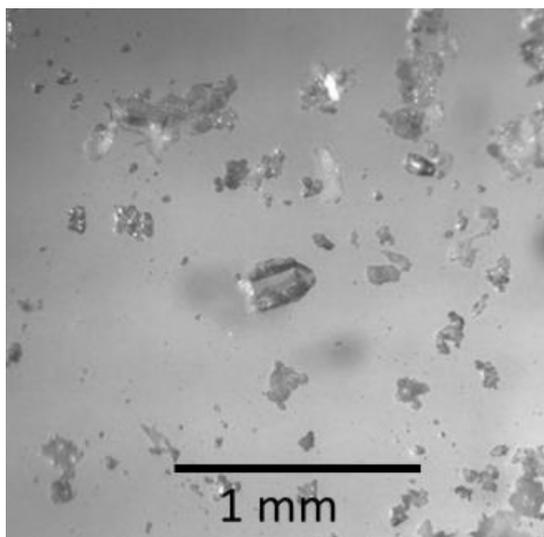


Abbildung 10.1: Lichtmikroskopische Aufnahme eines farblosen Einkristalls von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

10.3 Kristallographische Daten und Kristallstrukturbeschreibung

Der trigonale Strukturtyp von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde im Jahr 1977 von *Lindgren* zum ersten Mal anhand der ceranalogen Verbindung $\text{NaCe}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ durch röntgendiffraktometrische Einkristalldaten in der Raumgruppe $P3_121$ gelöst [217]. Die Kristallstruktur der erbiumhaltigen Verbindung $\text{NaEr}[\text{SO}_4]_2$ ist seit 1978 ebenfalls durch Einkristalldaten bekannt [236]. Die Phasenreinheit von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde über Pulverröntgendiffraktion mit $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung festgestellt und die Gitterparameter wurden zu $a = 682,82(3)$ und $c = 1270,77(6)$ pm ($c/a = 1,861$) bestimmt. Diese weichen nur um weniger als 0,1 % von denen Gitterparametern aus den Einkristalldaten ab. Das entsprechende Röntgendiffraktogramm ist in Abbildung 10.2 (oben) zu sehen. Die Kristallstruktur von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ wurde über *Rietveld*-Verfeinerung [85, 102] aus röntgendiffraktometrischen Pulverdaten mit $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung und den Lageparametern von $\text{ErY}[\text{SO}_4]_2$ [236] als Startmodell in der Raumgruppe $P2_1/m$ zu $a = 467,697(5)$, $b = 686,380(6)$, $c = 956,597(9)$ pm und $\beta = 96,8079(5)^\circ$ verfeinert. Die entsprechenden kristallographischen Daten sind Tabelle 10.1 zu entnehmen. In Tabelle 10.2 sind die Lageparameter der Atome nach der Verfeinerung zusammen mit den *Wyckoff*-Positionen, den Lagesymmetrien und den äquivalenten isotropen Auslenkungsparametern zusammengefasst. Während die Auslenkungsparameter aus den Einkristalldaten der wasserhaltigen Verbindung anisotrop verfeinert werden konnten, wurden die Auslenkungsparameter der wasserfreien Phase aus Pulverdaten isotrop gehalten.

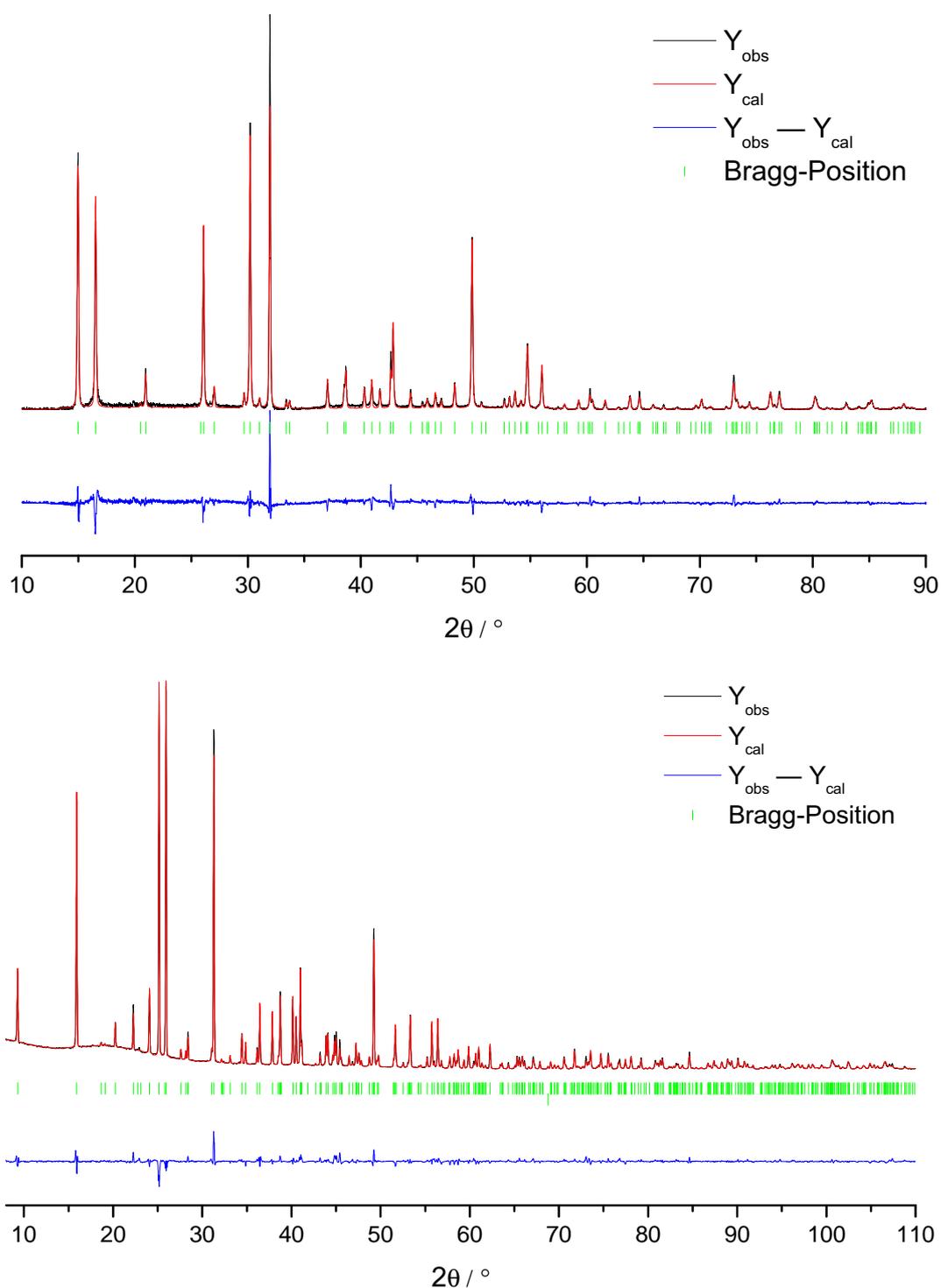


Abbildung 10.2: Graphische Darstellung zur *Rietveld*-Verfeinerung von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Bereich von 10 bis 90° (oben) und $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ (unten) im Bereich von 8 bis 110° . Verwendet wurde $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung am Pulverröntgendiffraktometer STOE Stadi-P mit linearem PSD-Detektor in Transmissionsgeometrie.

Tabelle 10.1: Kristallographische Daten von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus röntgendiffraktometrischen Einkristalldaten (links) und dem wasserfreien $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ aus röntgendiffraktometrische Pulverdaten (rechts).

Verbindung	$\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$
Methode	Einkristalldiffraktion	Pulverdiffraktion
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	trigonal	monoklin
Raumgruppentyp	$P3_221$ (Nr. 154)	$P2_1/m$ (Nr. 11)
Zellparameter		
<i>a</i> / pm	682,24(5)	467,697(5)
<i>b</i> / pm	= <i>a</i>	686,380(6)
<i>c</i> / pm	1279,65(9)	956,597(9)
β / °	90	96,8079(5)
Zahl der Formeleinheiten, <i>Z</i>	3	2
Röntgendichte, D_x in g cm^{-3}	3,132	3,611
molares Volumen, V_m in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	102,81	91,81
Diffraktometer	Bruker-Nonius κ-CCD	STOE Stadi-P mit PSD-Detektor
Analysestrahlung	Mo- K_α ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$)	Cu- $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 154,06 \text{ pm}$)
Strukturlösung und -verfeinerung	SHELX-97 [188]	FULLPROF [85, 102]
Winkelbereich, 2θ in °	3 – 55	8 – 110
Messbereich, $\pm h_{\max} \pm k_{\max} \pm l_{\max}$	8, 8, 16	4, 7, 11
Absorptionskoeffizient, μ in mm^{-1}	19,25	10,32
Extinktionskoeffizient, <i>g</i>	0,0174(15)	–
Aufgenommene Reflexe	8159	438
davon symmetrieunabhängig	786	–
$R_{\text{int}} / R_\sigma$	0,080 / 0,036	–
R_1 / wR_2 für alle Reflexe	0,031 / 0,070	–
Goof	1,074	–
Restelektronendichte, e^- (max. / min.)	0,60 / –0,48	–
Flack- <i>x</i> Parameter	–0,021(9)	–
R_p	–	4,67
R_{wp}	–	7,52
R_{exp}	–	4,33
χ^2	–	3,02
CSD-Nummer	2016596	2072719

Tabelle 10.2: Atomkoordinaten, *Wyckoff*-Lagen, Punktsymmetrien und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter des wasserhaltigen Natrium-Yttrium-Oxosulfats $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus Einkristalldaten und des wasserfreien Natrium-Yttrium-Oxosulfats $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ aus Pulverdaten.

Atom	Lage	Symmetrie	x/a	y/b	z/c	U /pm ²
$\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$						
Na	$3b$.2.	0,5299(3)	0	$1/6$	211(5)
Y	$3a$.2.	0	0,56341(8)	$1/3$	145(2)
S	$6c$	1	0,9864(2)	0,5437(2)	0,09243(6)	134(2)
O1	$6c$	1	0,1273(5)	0,5055(5)	0,0180(2)	217(7)
O2	$6c$	1	0,8273(5)	0,5829(5)	0,0316(2)	210(7)
O3	$6c$	1	0,8677(5)	0,3517(5)	0,1655(2)	192(7)
O4	$6c$	1	0,1249(5)	0,7408(5)	0,1610(2)	196(7)
O5w	$3a$.2.	0	0,9123(8)	$1/3$	369(14)
H	$6c$	1	0,063(11)	0,957(11)	0,042(4)	554(36)
$\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$						
Na	$2e$	m	0,6289(3)	$1/4$	0,3506(4)	195(12)
Y	$2e$	m	0,6536(3)	$1/4$	0,82110(12)	167(3)
S1	$2e$	m	0,1619(7)	$1/4$	0,5875(3)	163(9)
S2	$2e$	m	0,1407(6)	$1/4$	0,0715(3)	183(9)
O1	$2e$	m	0,8254(13)	$1/4$	0,0738(6)	114(18)
O2	$2e$	m	0,2317(13)	$1/4$	0,9259(6)	105(17)
O3	$4f$	1	0,3075(10)	0,0730(6)	0,6574(4)	177(14)
O4	$4f$	1	0,2628(10)	0,0699(6)	0,1470(4)	176(13)
O5	$2e$	m	0,8757(14)	$1/4$	0,6311(6)	119(18)
O6	$2e$	m	0,1881(13)	$1/4$	0,4401(6)	106(18)

U -Werte für $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} [U_{33} + \frac{4}{3} (U_{11} + U_{22} - U_{12})]$ [244], für $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$, sowie für H: U_{iso} .

Die Elementarzellen der Kristallstrukturen des wasserhaltigen Natrium-Yttrium-Oxosulfats $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sowie des wasserfreien Natrium-Yttrium-Oxosulfats $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ sind in Abbildung 10.3 zu sehen. Während sich die Y^{3+} - und Na^+ -Schichten in $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in [001]-Richtung immer abwechseln, liegen in $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ Doppelschichten vor. Die c -Achse der wasserhaltigen Verbindung ist um etwa $1/3$ länger als jene, der wasserfreien Verbindung.

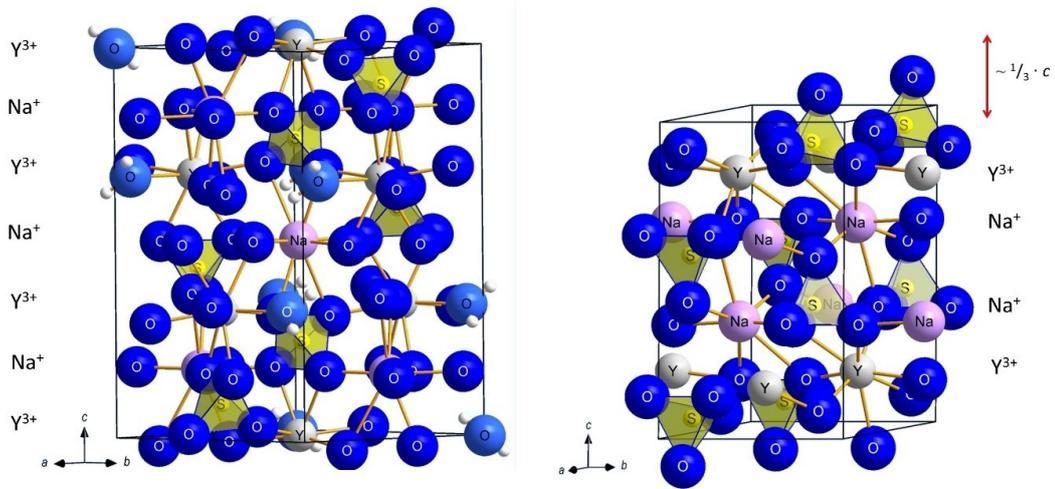


Abbildung 10.3: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (links) und $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ (rechts) unter Einzeichnung der Elementarzellekanten.

Während das Y^{3+} -Kation in $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eine Lage mit C_2 -Symmetrie besitzt, befindet es sich in $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ auf einer Spiegelebene (Abbildung 10.4). Das Y^{3+} -Kation wird in $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ von acht Sauerstoffatomen, die von Sulfatanionen stammen, und einem zusätzlichen Wassermolekül mit C.N. = 9 umgeben, während die Koordinationszahl von Y^{3+} in der wasserfreien Verbindung bei acht liegt. Während sich die Koordinationszahl in $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei Wasserabspaltung also um eins verringert, erhöht sich diese in $\text{KSE}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{SE} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Dy}$) [229–232] von acht auf neun im Falle der monoklinen wasserfreien Verbindungen $\text{KSE}[\text{SO}_4]_2$ ($\text{SE} = \text{Nd}, \text{Er}$) mit der Raumgruppe $P2_1/c$ [245, 246] oder sie bleibt in jenen mit der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ [247, 248] gleich.

Die Yttrium-Sauerstoff-Abstände in $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ liegen im Bereich von 237 bis 248 pm, während sich diejenigen für $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ von 220 bis 277 pm erstrecken. Im Durchschnitt beträgt allerdings der $\text{Y}^{3+}-\text{O}^{2-}$ -Abstand in beiden Verbindungen rund 240 pm. Das Na^+ -Kation in beiden Verbindungen ist von 6+2 Sauerstoffatomen von Sulftaanionen in Form eines zweifach überkappten Oktaeders umgeben ($d(\text{Na}^+-\text{O}^{2-}) = 235 - 253 \text{ pm} + 288 \text{ pm}$ in $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $d(\text{Na}^+-\text{O}^{2-}) = 223 - 290 \text{ pm}$ in $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$). In den analogen Verbindungen mit Kalium, $\text{KSE}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{KSE}[\text{SO}_4]_2$, erhöht sich die Koordinationszahl auf Grund des größeren Ionenradius von K^+ im Vergleich zu Na^+ . Die Koordinationspolyeder um die Alkalimetallkationen in $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ und deren Kaliumanaloga sind in Abbildung 10.5 zusammen mit jenen der Seltenerdmetall-Kationen der genannten Verbindungen zu sehen.

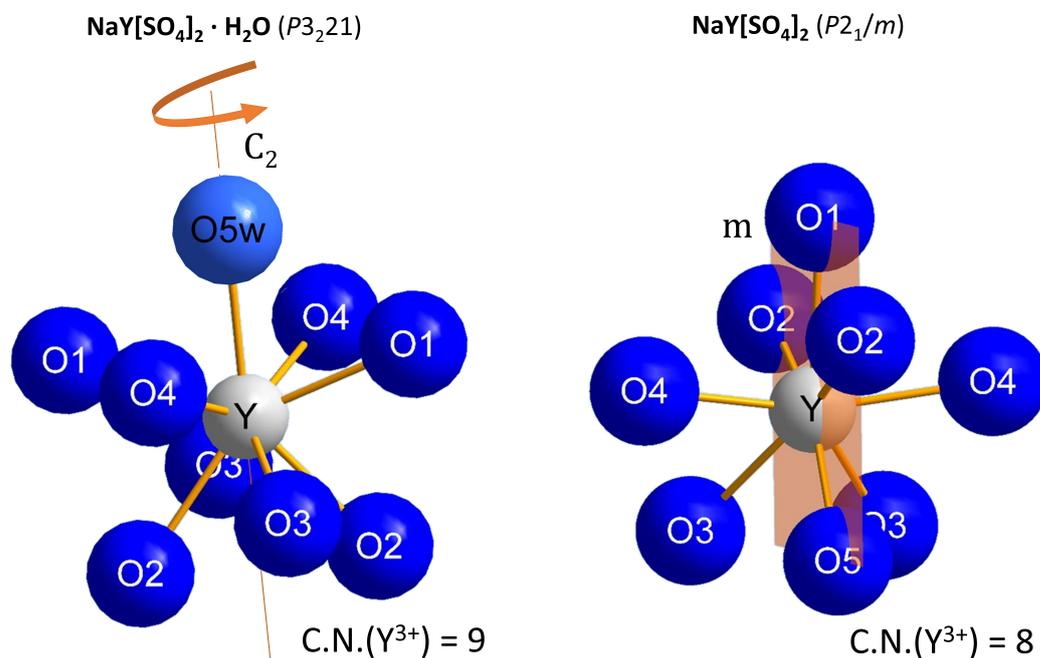


Abbildung 10.4: Umgebung der Y^{3+} -Kationen in $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (links) und $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ (rechts). Das Y^{3+} -Kation hat in $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eine Koordinationszahl von neun und liegt auf einer zweizähligen Drehachse, während es sich in $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ mit C.N. = 8 in einer Spiegelebene befindet.

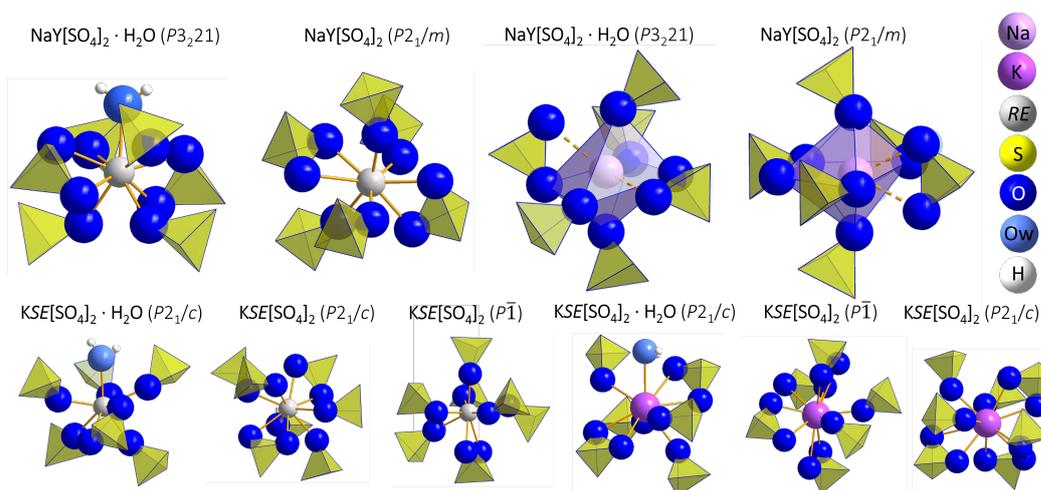


Abbildung 10.5: Umgebung der SE^{3+} -Kationen in $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ sowie der Na^+ -Kationen in $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ (oben, von links nach rechts). In der unteren Zeile sind die Umgebungen der SE^{3+} - und K^+ -Kationen in den formal analogen Kaliumverbindungen gezeigt.

Alle Sauerstoffatome in $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ sind von drei Kationen umgeben. Mit Ausnahme von O2 und O6 in $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ und O5w in $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ besteht die Umgebung immer aus einem Y^{3+} -Kation, einem Na^+ -Kation und einem S^{6+} -Kation. Das O5w-Atom des Wassermoleküls in $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ koordiniert an ein Y^{3+} -Kation und zwei Protonen. Das O2-Atom der Sulfateinheit in $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ koordiniert an zwei Y^{3+} -Kationen und das O6-Atom an zwei Na^+ -Kationen. Die Umgebungen der Sauerstoffatome sind in Abbildung 10.6 zu sehen und die Sulfateinheiten sowie deren kationische Koordinationsumgebungen in Abbildung 10.7.

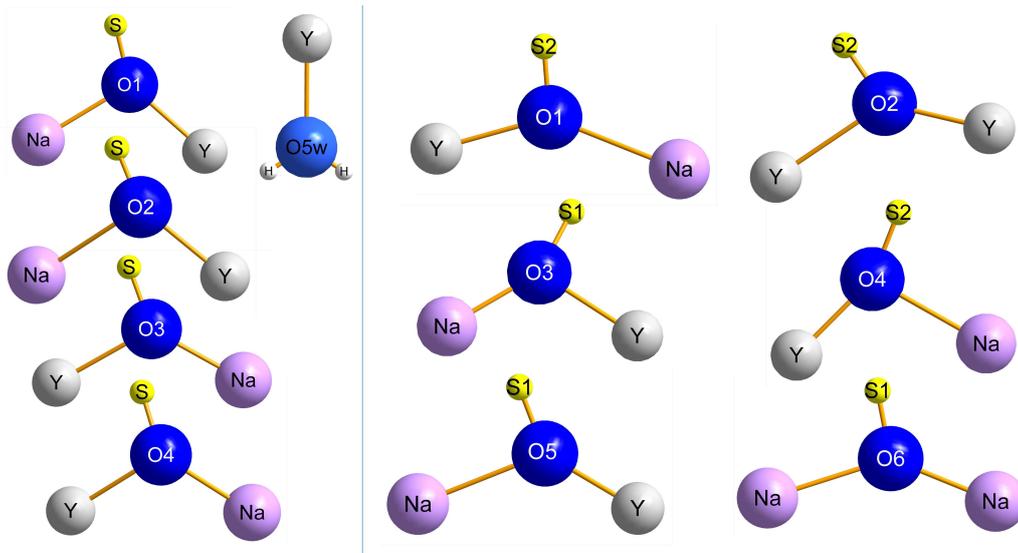


Abbildung 10.6: Kationische Umgebungen der Sauerstoffatome in $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (links) und $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ (rechts).

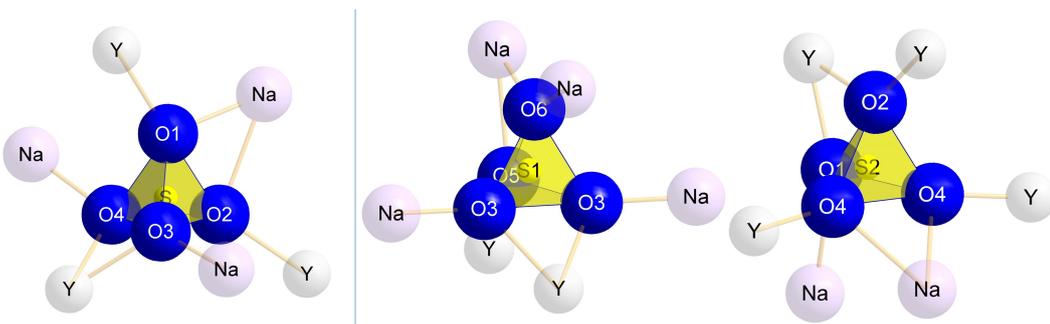


Abbildung 10.7: Sulfatanionen sowie deren kationische Koordinationsumgebungen in $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (links) und $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ (rechts).

Die wichtigsten interatomaren Abstände in $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ sind in Tabelle 10.3 aufgelistet. Die Motive der gegenseitigen Zuordnung in $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ sind Tabelle 10.4 zu entnehmen.

Tabelle 10.3: Ausgewählte interatomare Abstände (d /pm) in $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (links) und $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ (rechts).

$\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$			$\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$		
		d / pm			d / pm
$d(\text{Y-O}2)$	(1×)	237,7(3)	$d(\text{Y-O}5)$	(1×)	219,8(7)
$d(\text{Y-O}2)$	(1×)	239,7(4)	$d(\text{Y-O}4)$	(2×)	224,5(4)
$d(\text{Y-O}5\text{w})$	(1×)	238,0(3)	$d(\text{Y-O}2)$	(1×)	231,7(6)
$d(\text{Y-O}1)$	(2×)	239,1(3)	$d(\text{Y-O}3)$	(2×)	243,9(4)
$d(\text{Y-O}4)$	(2×)	244,0(3)	$d(\text{Y-O}1)$	(1×)	245,5(6)
$d(\text{Y-O}3)$	(2×)	247,9(3)	$d(\text{Y-O}2)$	(1×)	277,0(6)
$\bar{d}(\text{Y-O})$	(C.N. = 9)	241,5	$\bar{d}(\text{Y-O})$	(C.N. = 8)	238,8
			$d(\text{Na-O}3)$	(2×)	223,9(4)
			$d(\text{Na-O}6)$	(1×)	232,4(8)
$d(\text{Na-O}3)$	(2×)	235,4(4)	$d(\text{Na-O}6)$	(1×)	265,4(8)
$d(\text{Na-O}4)$	(2×)	242,4(4)	$d(\text{Na-O}4)$	(2×)	273,2(5)
$d(\text{Na-O}1)$	(2×)	253,6(3)	$d(\text{Na-O}5)$	(1×)	279,3(7)
$d(\text{Na-O}2)$	(2×)	287,9(3)	$d(\text{Na-O}1)$	(1×)	290,4(7)
$\bar{d}(\text{Y-O})$	(C.N. = 8)	254,9	$\bar{d}(\text{Y-O})$	(C.N. = 8)	257,7
$d(\text{S-O}1)$	(1×)	146,2(3)			
$d(\text{S-O}2)$	(1×)	146,2(4)	$d(\text{S1-O}6)$	(1×)	141,0(7)
$d(\text{S-O}3)$	(1×)	147,4(3)	$d(\text{S1-O}5)$	(1×)	144,9(8)
$d(\text{S-O}4)$	(1×)	148,0(3)	$d(\text{S1-O}3)$	(2×)	151,0(4)
$\bar{d}(\text{S-O})$	(C.N. = 4)	147,2	$\bar{d}(\text{S1-O})$	(C.N. = 4)	147,4
			$d(\text{S2-O}1)$	(1×)	147,7(7)
			$d(\text{S2-O}2)$	(1×)	150,4(7)
			$d(\text{S2-O}4)$	(2×)	150,9(4)
			$\bar{d}(\text{S2-O})$	(C.N. = 4)	150,0

Tabelle 10.4: Motive der gegenseitigen Zuordnung in $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (oben) und $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ (unten).

$\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	O1	O2	O3	O4	O5w	C.N.	
Y	2/1	2/1	2/1	2/1	1/1	9	
Na	2/1	2/1	2/1	2/1	0/0	8	
S	1/1	1/1	1/1	1/1	0/0	4	
H	0/0	0/0	0/0	0/0	1/2	2	
C.N.	3	3	3	3	3		
$\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$	O1	O2	O3	O4	O5	O6	C.N.
Y	1/1	2/2	2/1	2/1	1/1	0/0	8
Na	1/1	0/0	2/1	2/1	1/1	2/2	8
S1	0/0	0/0	2/1	0/0	1/1	1/1	4
S2	1/1	1/1	0/0	2/1	0/0	0/0	4
C.N.	3	3	3	3	3	3	

10.4 Thermische Analyse

Zur thermischen Analyse wurden 36 mg $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in einem Korundtiegel unter Argonatmosphäre mit $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ von Raumtemperatur bis auf $1400\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Dabei wurde durchgehend die Masse der Probe gemessen. Die temperaturabhängige Massenabnahme ist in Abbildung 10.8 zu sehen. Dabei lässt sich ein Massenverlust von $5,6\%$ bei $180\text{ }^\circ\text{C}$ erkennen, der auf eine Wasserabspaltung hindeutet, die zur Bildung von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ führt. Letzteres ist bis zu Temperaturen von knapp über $800\text{ }^\circ\text{C}$ stabil und zerfällt dann zu $\text{Y}_2\text{O}_2[\text{SO}_4]$ und $\text{Na}_2[\text{SO}_4]$, das sich bei über $1400\text{ }^\circ\text{C}$ weiter zu Y_2O_3 und $\text{Na}_2[\text{SO}_4]$ zersetzt. Die TG-Kurve von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ verläuft damit ähnlich zu der von $\text{NaSE}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($SE = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$ und Sm) [225]. Während $\text{NaLa}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ noch eine Zersetzungstemperatur von $297\text{ }^\circ\text{C}$ aufweist, sinkt diese Temperatur mit kleiner werdendem Ionenradius des SE^{3+} -Kations. Dementsprechend ist es nicht verwunderlich, dass $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ schon bei $180\text{ }^\circ\text{C}$ sein Kristallwasser verliert.

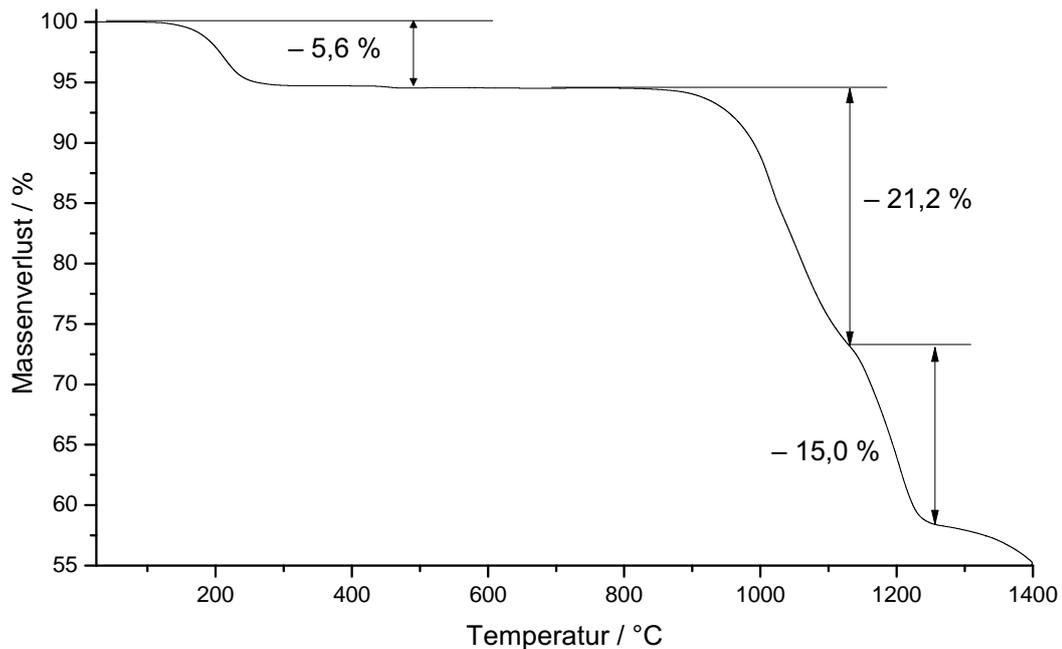


Abbildung 10.8: Thermogravimetrische Kurve von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Bereich von 25 bis $1400\text{ }^\circ\text{C}$.

Neben der thermogravimetrischen Studie wurden auch temperaturabhängige Pulverröntgendiffraktogramme mit $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung zwischen Zimmertemperatur und $900\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen. Diese sind in Abbildung 10.9 mit Beugungswinkeln von 10 bis 60° zu sehen. Entgegen der Erwartung aus der Thermogravimetrie sind hier die Reflexe von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ noch bis $500\text{ }^\circ\text{C}$ zu erkennen, die Bildung von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ findet aber schon ab $350\text{ }^\circ\text{C}$ statt. Der Reflex bei $12,8^\circ$ stammt als Artefakt vom experimentellen

Aufbau der Messung. Mit steigender Temperatur verringert sich auch die Intensität der Reflexe des wasserfreien Oxosulfates $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$, was wiederum auf dessen Zersetzung und die Bildung von $\text{Y}_2\text{O}_2[\text{SO}_4]$ und $\text{Na}_2[\text{SO}_4]$ schließen lässt.

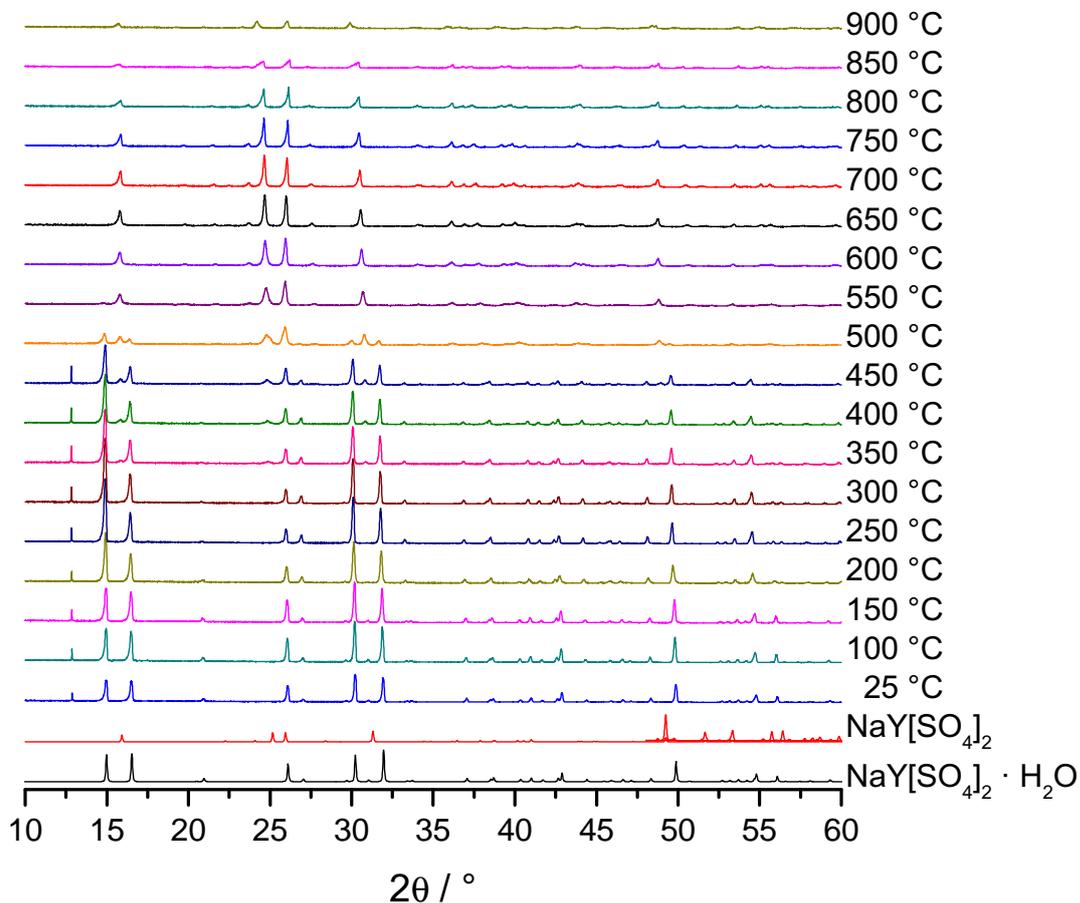


Abbildung 10.9: Temperaturabhängige Pulverröntgendiffraktogramme von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Bereich von 10 bis 60° zwischen Zimmertemperatur und 900 °C. Verwendet wurde $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung am SmartLab-Diffraktometer von Rigaku in einer Reaktionskammer unter Argon in Reflexionsgeometrie.

10.5 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Infrarot- und *Raman*-Spektren von NaY[SO₄]₂ · H₂O und NaY[SO₄]₂ wurden zusammen mit denen der verwendeten Edukte Y₂[SO₄]₃ · 8 H₂O und Na₂[SO₄] aufgenommen. Diese sind in Abbildung 10.10 zu sehen. Die IR-Schwingung bei 2300 cm⁻¹ stammt von CO₂ aus der Luft. Während ein ideales Oxosulfatanion [SO₄]²⁻ eine *T_d*-Symmetrie aufweist und somit nur vier Schwingungsbanden haben sollte (ν_{as} und δ_{as} IR- und *Raman*-aktiv; ν_s und δ_s nur *Raman*-aktiv), sind bei den gemessenen Proben mehr Banden sichtbar, was daher rührt, dass durch die kationische Umgebung im Festkörper keine ideale Symmetrie mehr vorliegt. Die Zuordnung der Schwingungsbanden ist in Tabelle 10.5 zu sehen. Die entsprechenden *Raman*-Daten von Na₂[SO₄] stammen aus der Literatur [249].

Tabelle 10.5: *Raman*- (oben) und IR-Banden (unten) von NaY[SO₄]₂, NaY[SO₄]₂ · H₂O, Y₂[SO₄]₃ · 8 H₂O und Na₂[SO₄] [249].

$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	NaY[SO ₄] ₂	NaY[SO ₄] ₂ · H ₂ O	Y ₂ [SO ₄] ₃ · 8 H ₂ O	Na ₂ [SO ₄] [249]
[SO₄]²⁻				
<i>Raman</i> (δ_s)	413, 479	42, 492	442, 450, 467	451, 466
<i>Raman</i> (δ_{as})	608, 629, 669	628, 669	618	621, 632, 647
<i>Raman</i> (ν_s)	1015, 1046	1020	1015	933
<i>Raman</i> (ν_{as})	1080, 1085, 1140, 1172	1154, 1168	1080, 1088, 1112, 1146	1102, 1129, 1152
IR(δ_{as})	667, 685	600, 626, 660	638, 652, 688, 743	609, 634, 668
IR(ν_s)	1007, 1010, 1068	1012, 1032, 1092	1002, 1080, 1032	
IR(ν_{as})	1120, 1140, 1289	1135, 1165	1132	1090
H₂O				
IR(δ)		3536, 3592	3229, 3348, 3467	
IR($\nu_{as,s}$)		1606	1640	

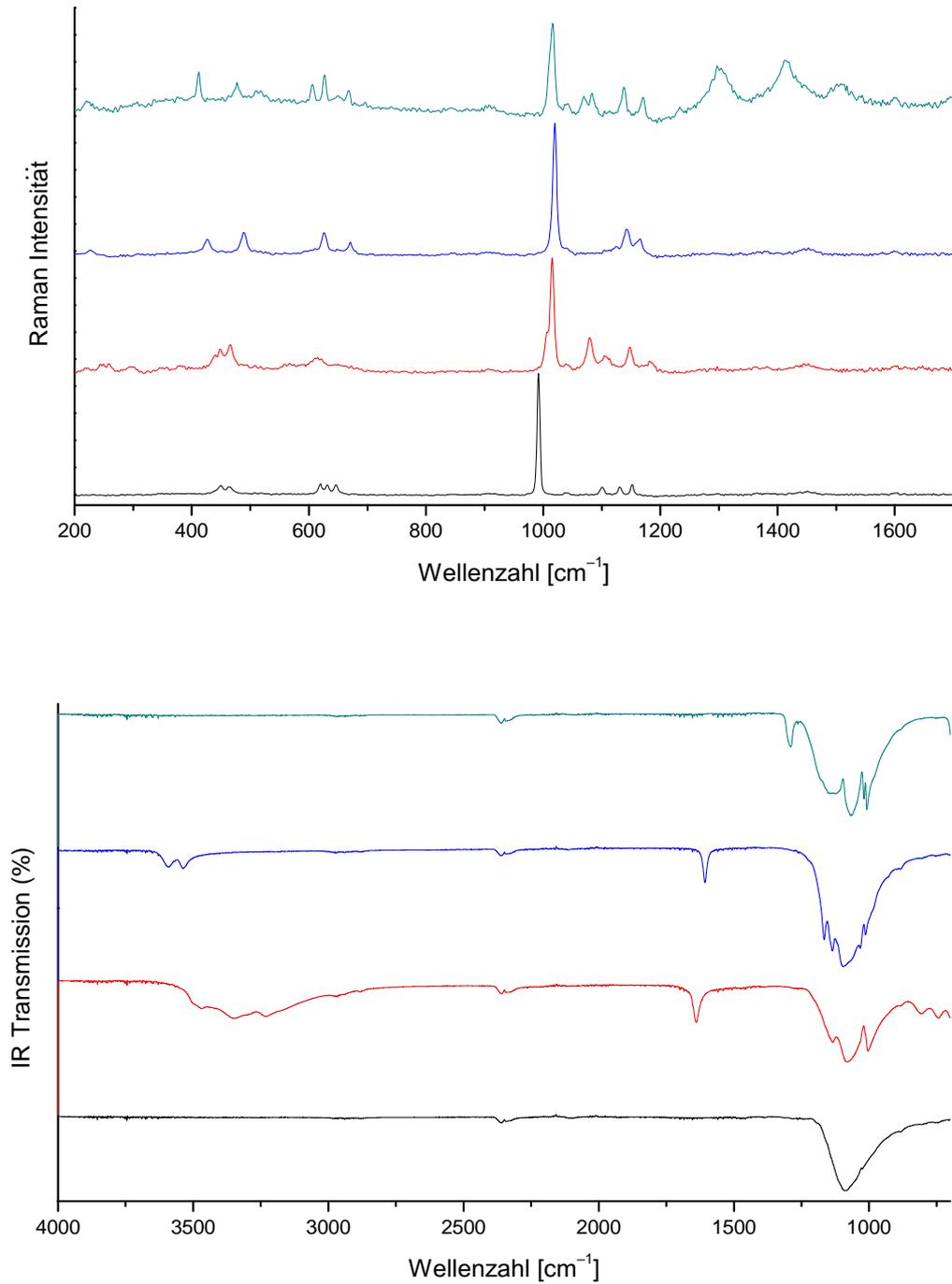


Abbildung 10.10: Raman- (oben) und IR-Spektren (unten) von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$, $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2[\text{SO}_4]$.

10.6 Lumineszenzuntersuchungen

Die hier beschriebenen Lumineszenzuntersuchungen wurden von Dr. David Enseling und Prof. Dr. Thomas Jüstel an der FH Münster in Steinfurt durchgeführt. Die Proben hierfür hatten einen Dotierungsgrad von 0,5 mol-% Eu^{3+} pro Y^{3+} .

Bei Bestrahlung mit UV-Licht einer Wellenlänge von 254 nm erscheint Eu^{3+} -dotiertes $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ violett und $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ rot. Dies ist in Abbildung 10.11 zu erkennen. Hierbei leuchtet die wasserfreie Verbindung heller als die wasserhaltige, da die Lumineszenzquantenausbeute (Verhältnis der absorbierten Photonen zu den emittierten Photonen) nach der Methode von Kawamura *et al.* [250] 1 % für $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ und 20 % für $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2:\text{Eu}^{3+}$ beträgt.



Abbildung 10.11: $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ (links) und $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2:\text{Eu}^{3+}$ (rechts) unter Bestrahlung von UV-Licht einer Wellenlänge von 254 nm. Die Proben haben einen Dotierungsgrad von 0,5 mol-% Eu^{3+} .

Die Anregungsspektren von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ und $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2:\text{Eu}^{3+}$ sind in Abbildung 10.12 zu sehen. Dabei lassen sich die typischen f–f-Übergänge des Eu^{3+} -Kations [57, 154] im Bereich von 280 bis 550 nm erkennen. Die LMCT-Bande befindet sich im Bereich von 270 nm und ist in der wasserhaltigen Verbindung intensiver als die f–f-Banden, jedoch in der wasserfreien Verbindung geringer. Es ist weiterhin zu erkennen, dass die Intensität bei der wasserfreien Probe mit Erhöhung der Temperatur abnimmt, jedoch für die wasserhaltige Probe ansteigt. Dies liegt daran, dass diese sich mit steigender Temperatur zersetzt und zur wasserfreien Verbindung umwandelt.

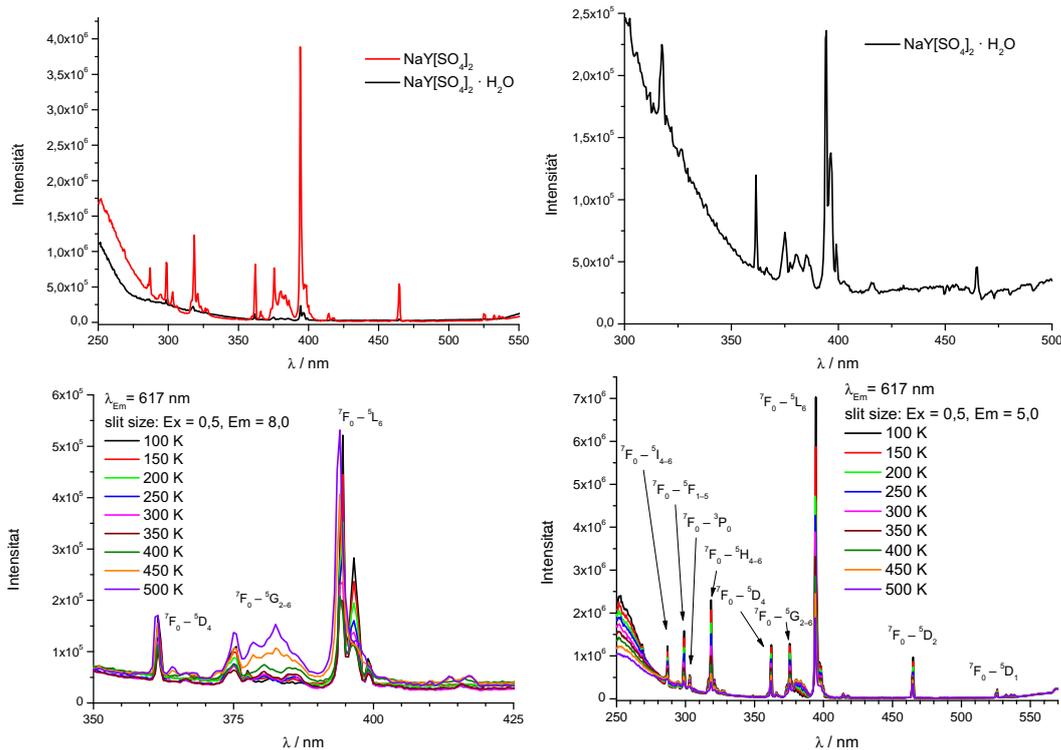


Abbildung 10.12: Zimmertemperaturanregungsspektren von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ und $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2:\text{Eu}^{3+}$ (links oben), vergrößert für $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ (rechts oben) sowie $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ (links unten) und $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2:\text{Eu}^{3+}$ (rechts unten) bei unterschiedlichen Temperaturen bei einer Emissionswellenlänge von jeweils 617 nm.

Die Emissionsspektren von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ und $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2:\text{Eu}^{3+}$ wurden bei unterschiedlichen Temperaturen mit Licht einer Anregungswellenlänge von 395 nm gemessen. Diese sind in Abbildung 10.13 zu sehen. Wie schon bei den Anregungsspektren ist auch bei den Emissionsspektren zu erkennen, dass sich die wasserhaltige Probe beim Aufheizen verändert und zur wasserfreien Probe umwandelt. Während die $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ -Bande (585 nm) in der wasserhaltigen Probe nicht vorhanden ist, lässt sie sich in der wasserfreien Probe gut erkennen. Nach der *Judd-Ofelt*-Theorie ist dieser Übergang zwar verboten, findet aber trotzdem manchmal in Verbindungen mit einer Spiegelebene auf der Eu^{3+} -Lage statt. Der magnetische Dipolübergang (MD) $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ist relativ unabhängig von der Umgebung der Eu^{3+} -Lage, während der hypersensitive $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ -Übergang stark von der lokalen Symmetrie beeinflusst wird. Kleine Abweichungen von der Inversionssymmetrie erhöhen die Intensität dieses Übergangs. Der $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ -Übergang ist ebenfalls nicht erlaubt und tritt deshalb nur schwach bis gar nicht auf. Auch die Intensität des $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ -Übergangs hängt von der Umgebung der Eu^{3+} -Lage ab [57].

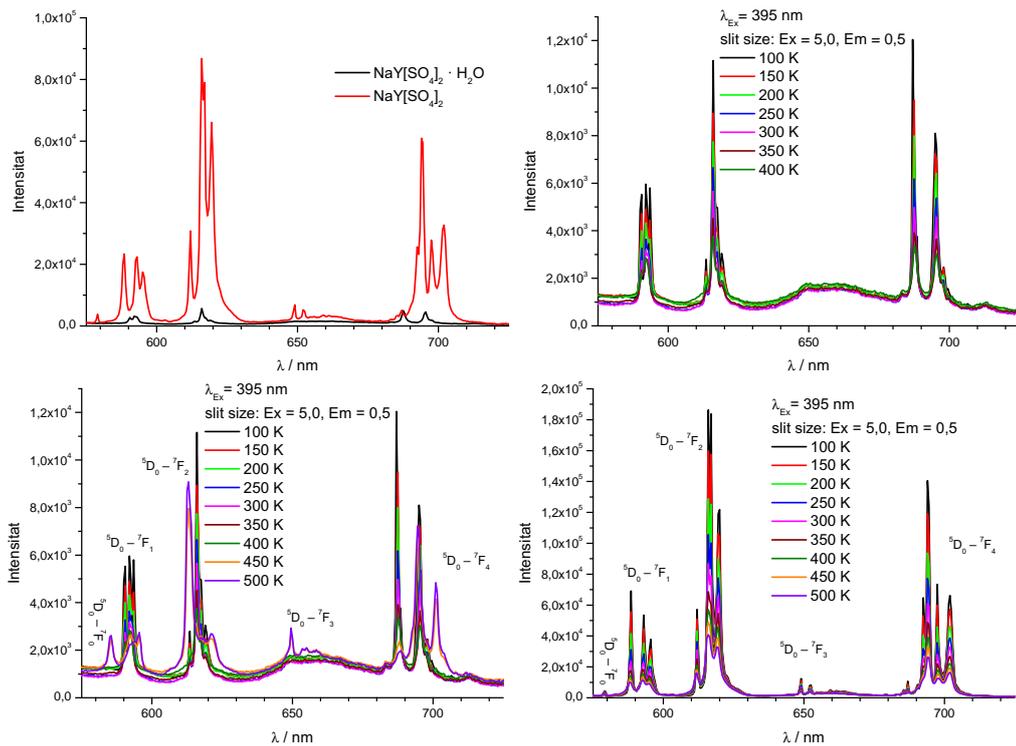


Abbildung 10.13: Zimmertemperaturemissionsspektren von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ und $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2:\text{Eu}^{3+}$ (links oben), von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ von 100 bis 400 K (rechts oben), von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ von 100 bis 500 K (links unten) und von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2:\text{Eu}^{3+}$ von 100 bis 500 K (rechts unten).

Der Farbort nach CIE-1931 ($x = 0,652$ und $y = 0,3484$ bei 300 K) des kristallwasserhaltigen $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ verschiebt sich bei steigender Temperatur etwas ins Orangefarbene auf Grund eines anderen Verhältnisses des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergangs zum ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergang [57] und der Verhältnisse von ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ zu ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ [251]. Das entsprechende CIE1931-Diagramm von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ bei einer Anregungswellenlänge von 395 nm ist in Abbildung 10.14 dargestellt.

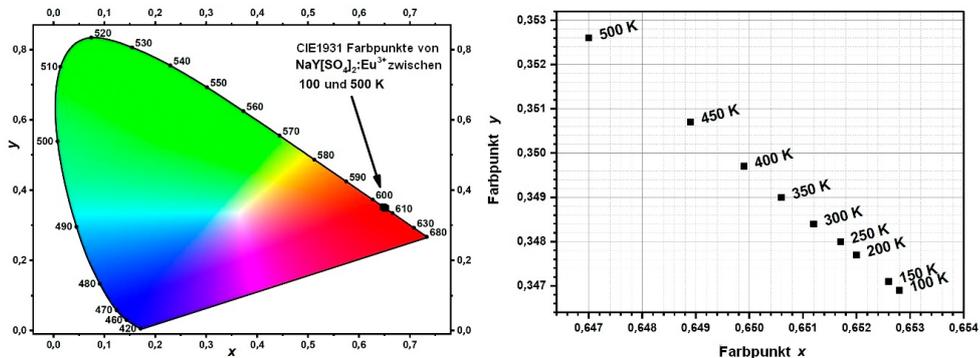


Abbildung 10.14: CIE1931-Diagramm von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ zwischen 100 und 500 K bei einer Anregungswellenlänge von 395 nm.

Abbildung 10.15 zeigt die temperaturabhängigen Emissionsintegrale von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ und $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2:\text{Eu}^{3+}$. Bei der wasserhaltigen Probe ist nach der erwarteten Verringerung der Intensität durch das typische thermische Quenching ein Anstieg zu erkennen, der auf die thermische Zersetzung und die Bildung der wasserfreien Verbindung zurückzuführen ist.

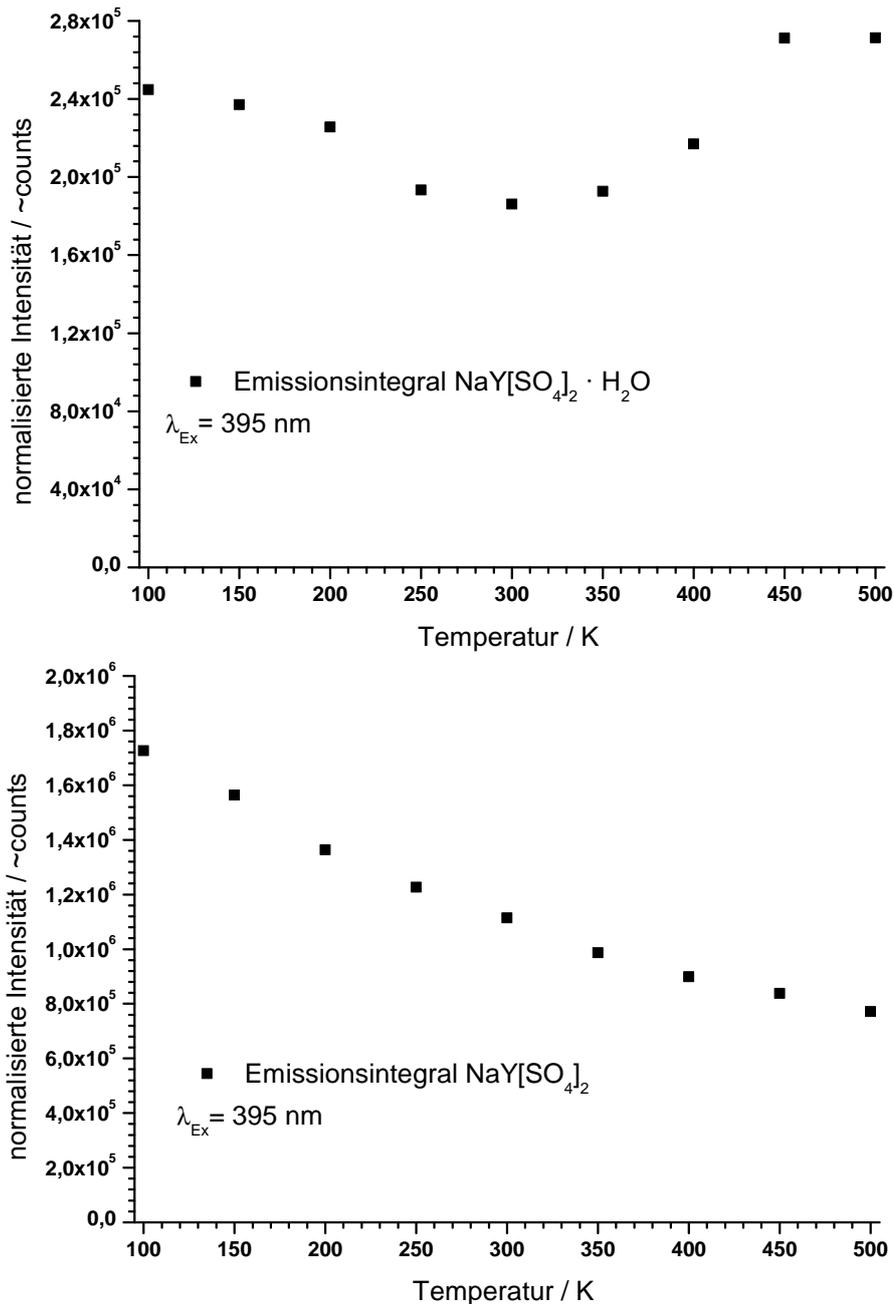


Abbildung 10.15: Temperaturabhängige Emissionsintegrale von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ (oben) und $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2:\text{Eu}^{3+}$ (unten) zwischen 100 und 500 K bei einer Anregungswellenlänge von 395 nm.

Anhand des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergangs wurde die Lumineszenzabklingzeit des wasserhaltigen und des wasserfreien Oxosulfats bestimmt. Diese liegt für $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ zwischen $550 \mu\text{s}$ bei 100 K und $480 \mu\text{s}$ bei 400 K . Für 450 und 500 K steigt dieser Wert wieder, was durch den Zerfall in die wasserfreie Probe bedingt wird. Die Abklingzeiten der wasserfreien Probe liegen zwischen $2,35$ und $2,20 \text{ ms}$ und sind in Abbildung 10.16 zu sehen.

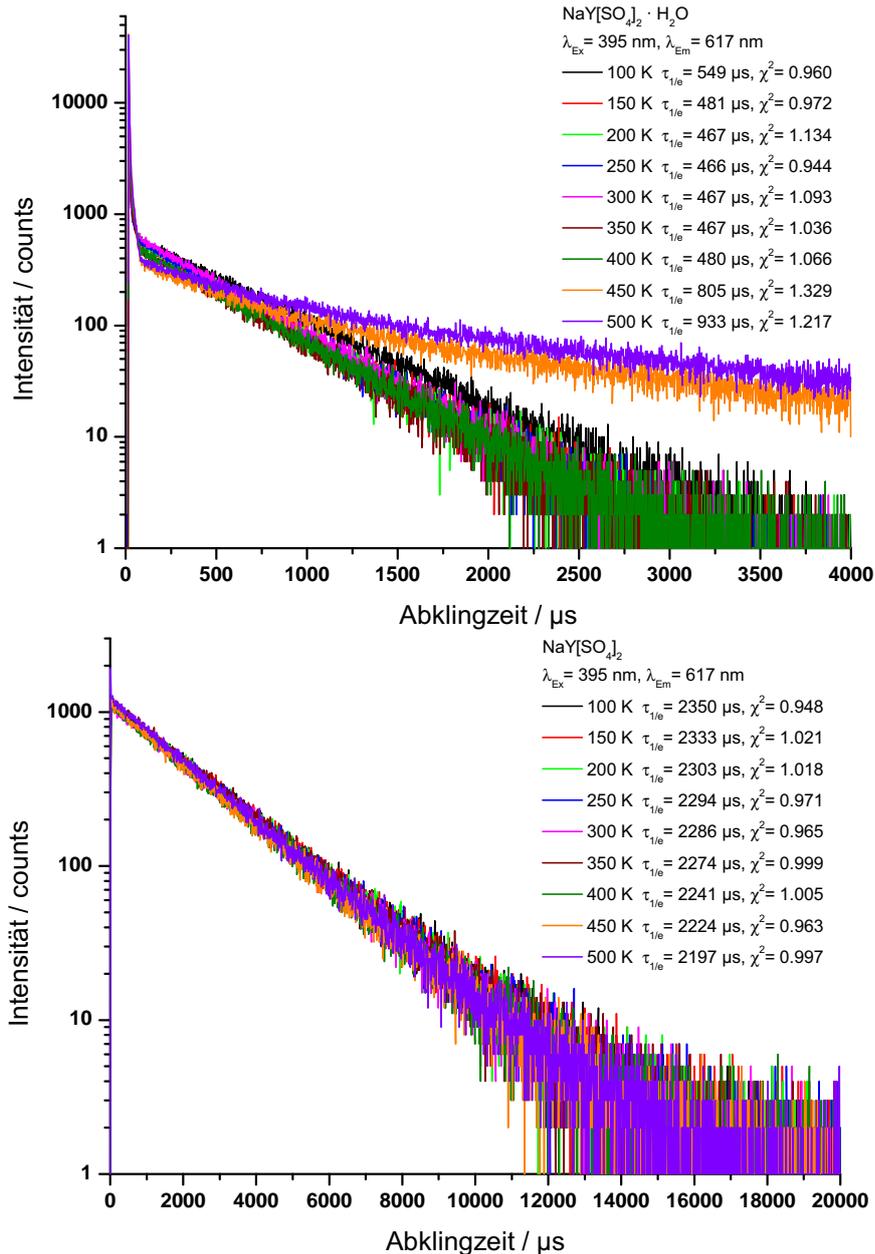


Abbildung 10.16: Temperaturabhängige Abklingkurven der Lumineszenz von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ (oben) und $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2:\text{Eu}^{3+}$ (unten) zwischen 100 und 500 K bei einer Anregungswellenlänge von 395 nm unter Betrachtung des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergangs.

11 Nb₅Se₄: Ein unerwartetes Nebenprodukt

11.1 Einführung

Wie schon in Kapitel 6 erwähnt, konnten für LaFSe zwei Polymorphe experimentell erhalten und fünf weitere vorausgesagt werden. Für YFSe, HoFSe und ErFSe sind in der Literatur ebenfalls einige Polymorphe beschrieben [205, 252–260]. Teilweise wurden die kristallographischen Daten allerdings nur anhand von PXR-Daten veröffentlicht und nur selten auf der Basis von Einkristalldaten. Diese Polymorphe zeigen zwar ähnliche strukturelle Grundmotive, jedoch unterscheiden sie sich in den Symmetrien und Dimensionen ihrer Elementarzellen. Die Kristallstrukturen der beschriebenen Polymorphe der Seltenerdmetall(III)-Fluoridselenide *SEFSe* mit $SE = Y, Ho, Er$ und *Tm* zeigen allerdings keine Übereinstimmung mit den Polymorphen von LaFSe. Beim Versuch, Einkristalle mit neuen Kristallstrukturen in diesen *SEFSe*-Systemen zu erhalten und beim Versuch, die Struktur bekannter Phasen anhand von Einkristallen genauer zu bestimmen, wurden einige Experimente mit verschiedensten Flussmitteln durchgeführt. Hierfür kamen Mischungen von Seltenerdmetall, dem entsprechenden Trifluorid und Selen mit verschiedenen Flussmitteln bei unterschiedlichen Temperaturen in verschlossenen Niobampullen zur Reaktion. Bei Verwendung von Blei(II)-Fluorid (PbF₂) als Flussmittel entstanden unerwarteterweise Einkristalle von Nb₅Se₄ mit einer Kantenlänge von bis zu 3 mm.

11.2 Synthese

Schwarze, nadelförmige, wasser- und luftstabile Einkristalle (Abbildung 11.1) von Nb₅Se₄ wurden nach Gleichung 11.1 erhalten, nachdem eine Mischung aus Yttrium, Yttrium(III)-Fluorid und Selen im molaren Verhältnis von 2:1:3 mit einem Überschuss an Blei(II)-Fluorid für 5 Tage bei 860 °C in einer verschweißten Niobampulle beheizt und anschließend mit 4 °C/h abgekühlt wurde, um Kristalle von YFSe-Polymorphen zu gewinnen. Hierbei wurde kein Niob separat eingewogen, sondern dieses stammt ausschließlich aus der Ampullenwand.

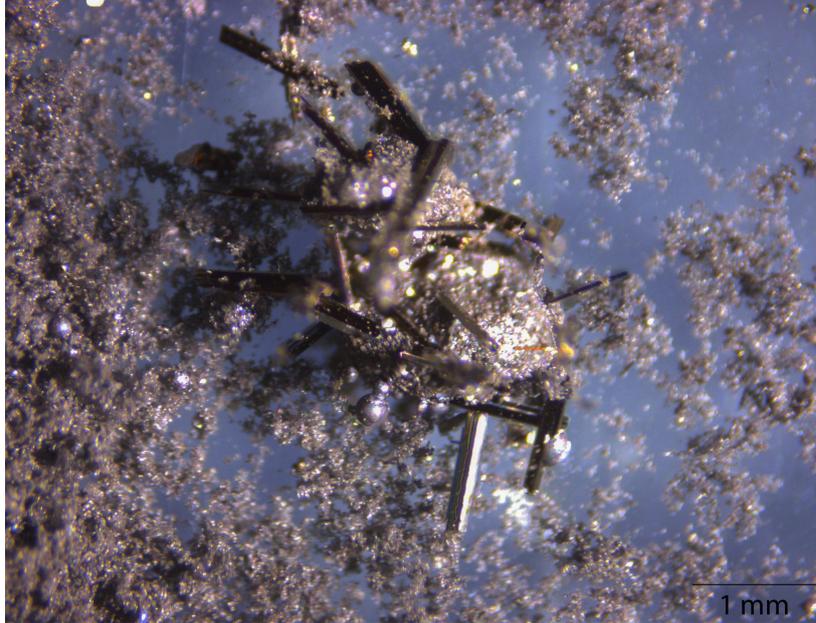


Abbildung 11.1: Lichtmikroskopisches Bild eines Haufens aus schwarzen, nadelförmigen Einkristallen von Nb_5Se_4 mit anhaftenden hellen Kügelchen aus PbF_2 .

11.3 Kristallographische Daten und Kristallstrukturbeschreibung

Über die Kristallstruktur von Nb_5Se_4 wurde erstmals im Jahre 1963 anhand von Pulverdaten berichtet [261]. *Selle* und *Kjekhus* erhitzen eine Mischung aus Niob und Selen in einer evakuierten Kieselglasampulle auf $1000\text{ }^\circ\text{C}$, um diese Verbindung zu erhalten. 2015 konnte die Supraleitfähigkeit von Nb_5Se_4 unterhalb von 2 K nachgewiesen werden [262]. Nb_5Se_4 kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4/m$ in der Kristallstruktur von Ti_5Te_4 [263] mit $a = 986,79(8)\text{ pm}$ und $c = 344,68(3)\text{ pm}$ für zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die kristallographische Daten eines selektierten Einkristalls des Niobselenids Nb_5Se_4 im Ti_5Te_4 -Typ [263] sind in Tabelle 11.1 zusammengestellt und Tabelle 11.2 zeigt die Atomlagen. In der Kristallstruktur von Nb_5Se_4 werden Nb_6Se_8 -Cluster entlang der c -Achse ausgebildet, die zusammen mit der erweiterten Elementarzelle in Abbildung 11.2 gezeigt sind. Hierbei bilden vier Nb2-Atome die isolierten Ecken von Nb_6 -Oktaedern und zwei Nb1-Atome die beiden entlang $[001]$ verknüpfenden Ecken. Die Selenidanionen befinden sich in z -Richtung auf der selben Höhe wie die Nb1-Atome, sodass sich lokal $[Nb_6Se_8]$ -Cluster mit Nb_6 -Oktaedern in Se_8 -Würfeln ausbilden. Die resultierenden $\frac{1}{\infty} [(Nb1)_{2/2}(Nb2)_{4/1}Se_{8/2}]$ -Stränge sind

doppelt miteinander verknüpft, indem jeweils ein Nb2-Atom des einen Stranges mit einem Selenatom eines anderen Stranges wechselwirken. Dabei weisen die Niobatome innerhalb eines Oktaeders Bindungslängen von 344,68(3) pm entlang der *c*-Achse (Nb1–Nb1), 287,23(7) pm zwischen Nb1 und Nb2 (von der Spitze des Oktaeders zu den Ecken der quadratischen Ebene) und 324,96(13) pm von Ecke zu Ecke (Nb2–Nb2) auf. Somit liegen die kürzesten Niob-Niob-Abstände in einem ähnlichen Bereich wie die Distanzen zwischen Niob und Selen (265 – 283 pm). Ausgewählte interatomare Abstände in Nb₅Se₄ werden in Tabelle 11.3 aufgeführt. Das Nb1-Kation wird von vier Se²⁻-Anionen mit einem Abstand von 283,53(9) pm quadratisch umgeben. Diese Se²⁻-Anionen besetzen jeweils die Mitte von Quadraten, die eine würfelförmige Umgebung aus Nb2-Kationen um jedes Nb1-Kation aufspannen. Das Nb2-Atom ist in Form einer Pyramide von fünf Selenatomen umgeben oder in Form eines quadratischen Antiprismas, bei dem das untere Quadrat aus zwei Nb1- und zwei Nb2-Atomen besteht. Außerdem koordinieren vier weitere Nb2-Atome diese Polyeder. Das Selen liegt in einem Dreieck aus Nb2-Kationen und ist von drei weiteren Niobatomen oberhalb des Dreiecks koordiniert (Abbildung 11.3). Auch weitere Verbindungen sind in dieser Cluster-Struktur bekannt [264]. Aus einer Oxidationszahl von –II für die Selenatome resultiert eine Oxidationszahl von +1,6 für die Niobatome.

Tabelle 11.1: Kristallographische Daten von Nb₅Se₄ und ihre Bestimmung.

Verbindung	Nb ₅ Se ₄
Farbe	schwarz
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	<i>I4/m</i> (Nr. 87)
Zellparameter	
<i>a</i> / pm	986,79(8)
<i>c</i> / pm	344,68(3)
<i>c/a</i>	0,349
Zahl der Formeleinheiten, <i>Z</i>	2
Röntgendichte, <i>D_x</i> in g cm ⁻³	7,722
molares Volumen, <i>V_m</i> in cm ³ mol ⁻¹	101,061
Diffraktometer	STOE Stadivari
Analysestrahlung	Mo- <i>K_α</i> (λ = 71,07 pm)
Strukturlösung und -verfeinerung	SHELX-97 [188]
Winkelbereich, 2θ in °	5,8 – 63,6
Messbereich, ± <i>h</i> _{max} ± <i>k</i> _{max} ± <i>l</i> _{max}	14, 14, 5
Absorptionskoeffizient, μ in mm ⁻¹	29,85
Extinktionskoeffizient, <i>g</i>	0,0005(4)
Aufgenommene Reflexe	3160
davon symmetrieunabhängig	330
<i>R</i> _{int} / <i>R</i> _σ	0,079 / 0,035
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ für alle Reflexe	0,052 / 0,119
Goof	1,066
Restelektronendichte, e ⁻ (max. / min.)	2,96 / –2,81
CSD-Nummer	1962241

Tabelle 11.2: Atomkoordinaten, *Wyckoff*-Lagen, Punktsymmetrien und thermische Auslenkungsparameter von Nb₅Se₄.

Atom	<i>Wyckoff</i> -Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$
Nb1	2 <i>a</i>	0	0	$1/2$	86(4)
Nb2	8 <i>h</i>	0,30514(9)	0,37252(9)	0	110(3)
Se	8 <i>h</i>	0,05713(9)	0,28159(9)	0	108(4)

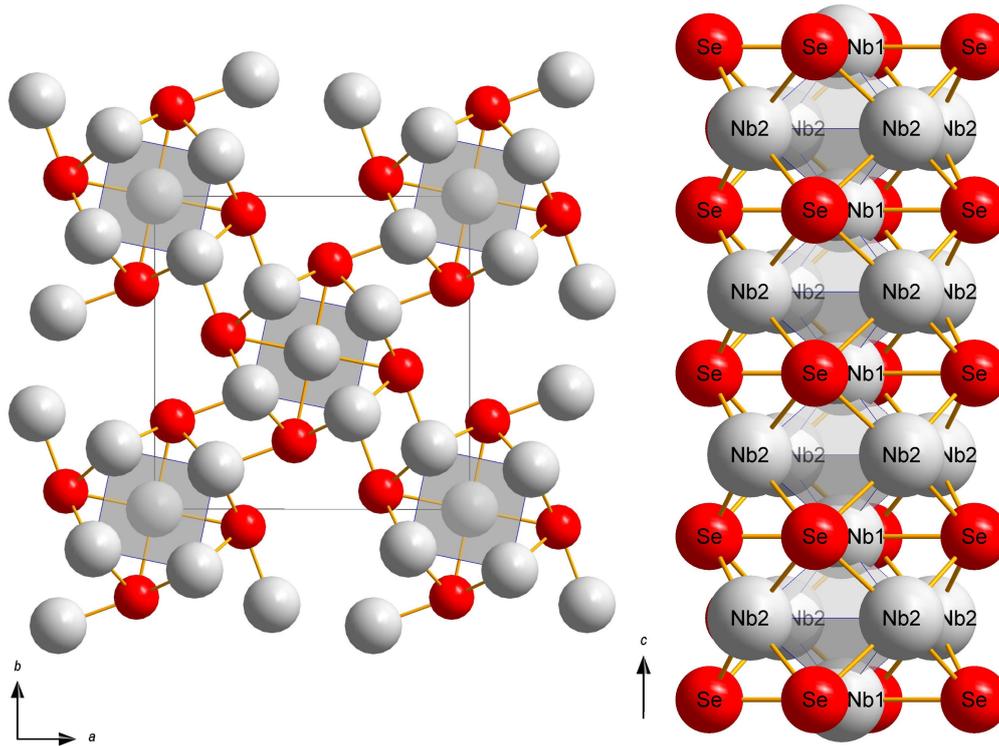


Abbildung 11.2: Erweiterte Elementarzelle von Nb₅Se₄ (links) mit Blickrichtung entlang [001] sowie *trans*-eckenverknüpfte Nb₆Se₈-Cluster parallel zur *c*-Achse (rechts).

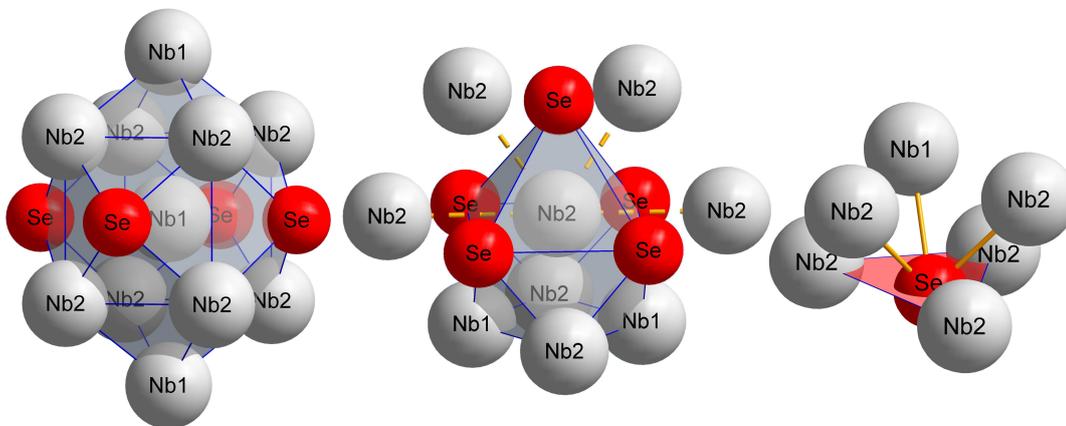


Abbildung 11.3: Relevante Koordinationspolyeder in Nb₅Se₄.

Tabelle 11.3: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) in Nb_5Se_4 .

Atompaar		d / pm
$d(\text{Nb1-Nb2})$	(8×)	287,23(7)
$d(\text{Nb2-Nb2})$	(2×)	316,25(9)
$d(\text{Nb2-Nb2}')$	(2×)	324,96(9)
$d(\text{Nb1-Nb1})$	(2×)	334,69(3)
$d(\text{Nb2-Nb2}''')$	(2×)	344,68(3)
$\bar{d}(\text{Nb-Nb})$		308,7
$d(\text{Nb2-Se})$	(1×)	260,66(9)
$d(\text{Nb2-Se}')$	(2×)	264,98(9)
$d(\text{Nb2-Se}''')$	(2×)	267,02(9)
$d(\text{Nb1-Se})$	(4×)	283,53(9)
$\bar{d}(\text{Nb-Se})$		273,2
$d(\text{Se}\cdots\text{Se})$	(2×)	344,68(3)
$d(\text{Se}\cdots\text{Se}')$	(2×)	359,11(9)
$d(\text{Se}\cdots\text{Se}''')$	(2×)	400,97(9)
$d(\text{Se}\cdots\text{Se}''''')$	(2×)	422,47(9)
$\bar{d}(\text{Se}\cdots\text{Se})$		381,8

11.4 Mikrosondenuntersuchungen

Niob (Ordnungszahl 41) und Yttrium (Ordnungszahl 39) unterscheiden sich nur um zwei Elektronen, weshalb diese beiden Elemente über Röntgenbeugungsexperimente nur schwer unterschieden werden können. Es wäre denkbar, dass neben Niob auch Yttrium auf dessen *Wyckoff*-Lage liegen könnte. Um dies zu bestätigen oder auszuschließen wurden EDS-Messungen durchgeführt. Das entsprechende energiedispersive Röntgenspektrum eines entsprechenden Einkristalls von Nb_5Se_4 ist in Abbildung 11.4 dargestellt. Tabelle 11.4 vergleicht die gemessenen Elementverteilungen mit den berechneten Werten. In einem Rückstreuelektronenbild (BSE) in Abbildung 11.5 ist der gemessene Einkristall gezeigt. Es ist ebenfalls ein weiterer Kristall zu sehen, dem eine Kugel des verwendeten Flussmittels PbF_2 anhaftet.

Tabelle 11.4: Massen- und Stoffmengenanteile der energiedispersiven Spektroskopie, sowie die erwarteten Massen- und Stoffmengenanteile für Niob und Selen in Nb_5Se_4 .

Element	Messung für Nb_5Se_4		Erwartung für Nb_5Se_4	
	Massen-%	Atom-%	Massen-%	Atom-%
Nb	59,5	55,6	59,3	55,4
Se	40,5	44,4	40,7	44,6

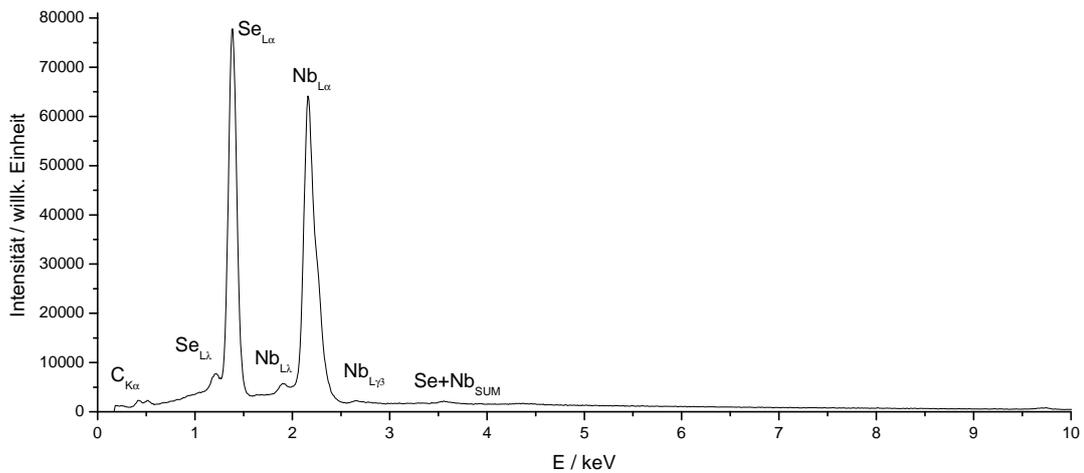


Abbildung 11.4: Energiedispersives Röntgenspektrum von Nb_5Se_4 im Bereich von 0 bis 10 keV.

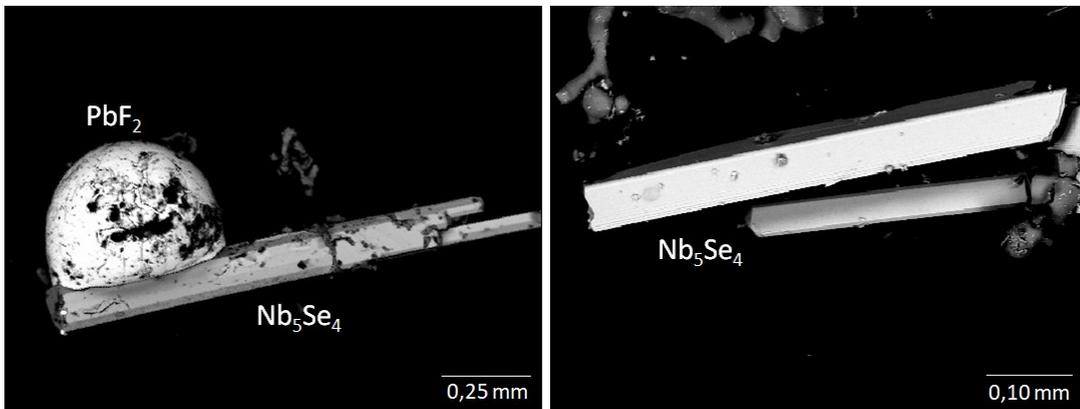


Abbildung 11.5: Nb_5Se_4 -Einkristall als BSE-Bild mit anhaftendem Blei(II)-Fluorid, das als Flussmittel verwendet wurde (links), sowie des Einkristalls der EDS-Messung (rechts).

In der EDS-Messung (Abbildung 11.4) wurde demnach kein Yttrium gefunden. Die berechneten Anteile an Niob und Selen entsprechen bis auf geringe Abweichungen den erwarteten Anteilen, weshalb die Stöchiometrie Nb_5Se_4 bestätigt werden konnte. Die Bande bei 0,2 keV stammt vom Kohlenstoff aus der Bedampfung bei der Probenpräparation.

Abkürzungsverzeichnis

ATR	Attenuated Total Reflection
B3LYP	Beckes 3-Parameter Funktional in Kombination mit Korellationsfunktional von <i>Lee, Yang</i> und <i>Parr</i> [72]
BSE	backscattered electrons (engl. für rückgestreute Elektronen)
C.N.	Coordination Number (engl. für Koordinationsahl)
CSD	Crystal Structure Database
CT	Charge Transfer
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
demin.	demineralisiert
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DRS	Diffuse Reflexionsspektroskopie
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differenzthermoanalyse
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (in der Literatur auch als EDXS oder EDX)
engl.	englisch
eq	engl. für äquivalent
et al.	englisch für „und andere“
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
Gew.-%	Gewichtsprozent
GGA-PBE	Generalized Gradient Approximation mit Korellationsfunktional von <i>Perdew, Burke</i> und <i>Ernzerhof</i> [70]
HOMO	höchstes besetztes Orbital
HSE06	Austauschkorellationsfunktional von <i>Heyd, Scuseria</i> und <i>Ernzerhof</i> [71]
IR	Infrarot
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
iso	isotrop
LASER	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
LDA-PZ	Local Density Approximation mit Korellationsfunktion von <i>Perdew</i> und <i>Zunger</i> [69]
LMCT	Ligand-zu-Metall-Charge-Transfer

LUMO	niedrigstes unbesetztes Orbital
max	maximal
min	minimal
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ppm	parts per million
PXRD	Pulverröntgenbeugung
<i>RE</i>	Rare-Earth Metal (engl. für Seltenerdmetall)
REM	Rasterelektronenmikroskop
SCXRD	Einkristallröntgenbeugung
<i>SE</i>	Seltenerdmetall
SEM	Sekundärelektronenmikroskopie
STA	Simultane Thermische Analyse
TG	Thermogravimetrie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
UV	Ultraviolett
Vis	visible
WDS	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (in der Literatur auch als WDXS oder WDX)
XANES	X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy
z. B.	zum Beispiel

Literatur

- [1] C. Allègre, G. Manhès, Lewin, *Earth and Planetary Sci. Lett.* **2001**, *185*, 49.
- [2] W. Noddack, I. Noddack, *Naturwiss.* **1930**, *18*, 757.
- [3] B. Zhou, Z. Li, C. Chen, *Minerals* **2017**, *7*, 203.
- [4] A. Drobniak, M. Mastalerz, *Indiana J. Earth Sci.* **2022**, *4*, DOI 10.14434/ijes.v4i1.33628.
- [5] Z. H. Weng, S. M. Jowitt, G. M. Mudd, N. Haque, *Appl. Earth Sci.* **2013**, *122*, 83.
- [6] LKAB, Europe's largest deposit of rare earth metals is located in the Kiruna area; <https://lkab.com/en/press/europes-largest-deposit-of-rare-earth-metals-is-located-in-the-kiruna-area/>, **2023**.
- [7] K. Binnemans, P. T. Jones, B. Blanpain, T. van Gerven, Y. Yang, A. Walton, M. Buchert, *J. Cleaner Production* **2013**, *51*, 1.
- [8] S. M. Jowitt, T. T. Werner, Z. Weng, G. M. Mudd, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2018**, *13*, 1.
- [9] V. Balaram, *Geosci. Frontiers* **2019**, *10*, 1285.
- [10] Z. Weng, S. M. Jowitt, G. M. Mudd, N. Haque, *Econ. Geol.* **2015**, *110*, 1925.
- [11] H. Zhang, H. Zhang, *Light: Science & Applications* **2022**, *11*, 260.
- [12] T. Aitasalo, P. Dereń, J. Hölsä, H. Jungner, J.-C. Krupa, M. Lastusaari, J. Legendziewicz, J. Niittykoski, W. Stręk, *J. Solid State Chem.* **2003**, *171*, 114.
- [13] C. Ronda, *Luminescence*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [14] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **1994**.
- [15] S. Fujihara, T. Kato, T. Kimura, *J. Mater. Sci. Lett.* **2001**, *20*, 687.
- [16] L. Armelao, G. Bottaro, L. Bovo, C. Maccato, M. Pascolini, C. Sada, E. Soini, E. Tondello, *J. Phys. Chem.* **2009**, *C113*, 14429.
- [17] S. Wang, Y.-J. Han, L. Shi, W.-Y. Zhang, P.-M. Shi, Z.-F. Mu, S.-B. Shen, X.-L. Lu, Z.-W. Zhang, A.-J. Song, *Optik* **2020**, *223*, 165574.

- [18] M. Shang, D. Geng, X. Kang, D. Yang, Y. Zhang, J. Lin, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11106.
- [19] M. Shang, G. Li, X. Kang, D. Yang, D. Geng, C. Peng, Z. Cheng, H. Lian, J. Lin, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5571.
- [20] Y.-P. Du, Y.-W. Zhang, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *J. Phys. Chem.* **2008**, *C 112*, 405.
- [21] T. Grzyb, S. Lis, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8112.
- [22] T. Grzyb, M. Węclawiak, T. Pędziński, S. Lis, *Opt. Mater.* **2013**, *35*, 2226.
- [23] B. Liu, L. Liu, K. Guo, J. Wang, L. Zhu, H. Zhang, W. Wen, T. Yang, J. Zhao, *J. Rare Earths* **2013**, *31*, 745.
- [24] J. Zhang, Y. Wang, L. Guo, P. Dong, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 3542.
- [25] S. Park, W. Yang, C.-Y. Park, M. Noh, S. Choi, D. Park, H. S. Jang, S.-H. Cho, *Mater. Res. Bull.* **2015**, *71*, 25.
- [26] T. Grzyb, R. J. Wiglusz, V. Nagirnyi, A. Kotlov, S. Lis, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 6925.
- [27] S. Hazarika, D. Mohanta, *Appl. Phys.* **2017**, *A 123*, 382.
- [28] L. Guo, Y. Wang, Y. Wang, J. Zhang, P. Dong, W. Zeng, *Nanoscale* **2013**, *5*, 2491.
- [29] Q. Sun, W. Liu, X. Xiao, Y. Song, X. Zhang, D. Zhang, H. Zou, *Ceram. Internat.* **2021**, *47*, 21147.
- [30] G.-X. Xiang, G.-J. Wang, Z.-J. Zhang, H. Feng, J.-T. Zhao, J. Wang, X.-Y. Sun, R.-H. Mao, Y. Wang, *J. Alloys Compd.* **2017**, *692*, 471.
- [31] D. Chen, Y. Yu, P. Huang, H. Lin, Z. Shan, Y. Wang, *Acta Mater.* **2010**, *58*, 3035.
- [32] C. Secu, E. Matei, C. Negriila, M. Secu, *J. Alloys Compd.* **2019**, *791*, 1098.
- [33] B. Jaffar, H. Swart, H. S. Ahmed, A Yousif, R. Kroon, *J. Lumin.* **2019**, *209*, 217.
- [34] I. Kandarakis, D. Cavouras, *Appl. Radiat. Isot.* **2001**, *54*, 821.
- [35] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A 32*, 751.
- [36] H. Sicius, Seltenerdmetalle: Lanthanoide und dritte Nebengruppe: Eine Reise durch das Periodensystem, Wiesbaden, **2015**.
- [37] H. K. Hektisch, J. Dennis, J. I. Hanoka, *J. Phys. Chem. Solids* **1965**, *26*, 493.
- [38] A. R. Patel, A. Venkateswara Rao, *Bull. Mater. Sci.* **1982**, *4*, 527.
- [39] J. Hulliger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 143.

- [40] B. Want, *J. Cryst. Growth* **2011**, 335, 90.
- [41] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proc. Roy. Soc. London.* **1913**, 88, 428.
- [42] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 8. Auflage, Springer Spektrum, Wiesbaden, **2015**.
- [43] J. Bohm, D. Klimm, M. Mühlberg, B. Winkler, *Einführung in die Kristallographie*, De Gruyter, **2020**.
- [44] U. Müller, *Symmetriebeziehungen zwischen verwandten Kristallstrukturen: Anwendungen der kristallographischen Gruppentheorie in der Kristallchemie ; unter Verwendung von Textvorlagen von Hans Wondratschek und Harmut Bärnighausen*, 1. Auflage, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2012**.
- [45] B. Romeis, M. Mulisch, E. Aescht, *Mikroskopische Technik*, 19. Aufl., Springer-Spektrum, Berlin ; Heidelberg, **2015**.
- [46] J. C. Russ, *Energy dispersion x-ray analysis: X-ray and electron probe analysis: a symposium pres. at the 73. annual meeting American Soc. for Testing and Materials, Toronto, Ont., 21 - 26 June 1970*, ASTM, Philadelphia, **1971**.
- [47] J. I. Goldstein, D. C. Joy, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 4th ed. 2018, Springer, New York, **2018**.
- [48] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.* **1991**, B 47, 192.
- [49] P. W. Atkins, J. De Paula, J. J. Keeler, C. Hartmann, *Physikalische Chemie*, 6. Auflage, WILEY-VCH, Weinheim, **2022**.
- [50] H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1966**.
- [51] G. Turrell, *Infrared and Raman spectra of crystals*, Academic Press, London, **1972**.
- [52] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Technol. Phys.* **1931**, 12, 593.
- [53] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, *Appl. Opt.* **1963**, 2, 675.
- [54] G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*. Interscience Publ., New York, **1968**.
- [55] W. W. Wendlandt, H. G. Hecht, *Reflectance spectroscopy*, Interscience Publ., New York, **1966**.
- [56] G. Kortüm, J. Vogel, *Z. Phys. Chem. – Neue Folge* **1958**, 18, 110.
- [57] K. Binnemans, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 295, 1.
- [58] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 343.

- [59] H. Günther, *NMR spectroscopy: basic principles, concepts and applications in chemistry*, 3rd Ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [60] M. J. Duer, *Introduction to solid-state NMR spectroscopy*, First published, Blackwell Publishing, Oxford, Malden, Carlton, Victoria, **2004**.
- [61] D. J. Wales, *Energy Landscapes with Applications to Clusters, Biomolecules and Glasses*, Cambridge University Press, Cambridge, **2003**.
- [62] J. C. Schön, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1286.
- [63] J. C. Schön, K. Doll, M. Jansen, *Phys. Status Solidi* **2010**, *247b*, 23.
- [64] E. Schrödinger, *Phys. Rev.* **1926**, *28*, 1049.
- [65] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Philos. Soc.* **1928**, *24*, 111.
- [66] V. Fock, *Z. Physik* **1930**, *61*, 126.
- [67] M. Y. Amusia, A. Z. Msezane, V. R. Shaginyan, *Phys. Scr.* **2003**, *68*, C133.
- [68] R. A. Evarestov, *Quantum chemistry of solids: the LCAO first principles treatment of crystals, Bd. 153*, Springer, **2007**.
- [69] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev.* **1981**, *B23*, 5048.
- [70] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [71] G. E. Heyd, J. and Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8207.
- [72] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [73] R. Hundt, J. C. Schön, A. Hannemann, M. Jansen, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 413.
- [74] A. Hannemann, R. Hundt, J. C. Schön, M. Jansen, *J. Appl. Crystallogr.* **1998**, *31*, 922.
- [75] E. Baerends, O. Gritsenko, R van Meer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 16408.
- [76] E. J. Baerends, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 15639.
- [77] I. D. Brown, *Chem. Soc. Rev.* **1978**, *7*, 359.
- [78] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* **1985**, *B 41*, 244.
- [79] D. Altermatt, I. D. Brown, *Acta Crystallogr.* **1985**, *B 41*, 240.
- [80] *Programm von Stoe & Cie GmbH*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **2010**.
- [81] G. Sheldrick, *SHELX-97: Programs for the Refinement of Crystal Structures; University of Göttingen, Germany*, **1997**.
- [82] G. Sheldrick, *SHELX-2018: Programs for the Refinement of Crystal Structures; University of Göttingen, Germany*, **2018**.

-
- [83] W. Herrendorf, *X-SHAPE, Crystal Optimisation Program for Numerical Absorption Correction, based on the Program HABITUS by W. Herrendorf*, Stoe & Cie GmbH, Gießen, **1999**.
- [84] W. Bärnighausen, H. Herrendorf, HABITUS, Program for the Optimization of the Crystal Shape for Numerical Absorption Correction in X-SHAPE, Karlsruhe, Gießen, **1993**.
- [85] T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal, *WinPLOT: a Windows tool for powder diffraction analysis: In Materials Science Forum. Proceedings of the European Powder Diffraction Conf.* **2001**.
- [86] J&M Analytik AG, Software, Essingen (Deutschland), **2008**.
- [87] Thermo Fisher Scientific, Software, Waltham, Massachusetts.
- [88] OriginPro 8.0724, Northampton, USA: OriginLab Corporation, **2020**.
- [89] K. Brandenburg, Diamond Version 4.6.3, Bonn, Deutschland: Crystal Impact GbR, **2020**.
- [90] B. van der Zander, J. Sundermeyer, D. Braun, T. Hoffmann, *TeXstudio LaTeX made comfortable*, <https://texstudio.org/>, **2022**.
- [91] *MiKTeX*, <https://miktex.org/>, **2022**.
- [92] L. Link, R. Niewa, *J. Appl. Crystallogr.* **2023**, *56*, 1855.
- [93] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1360.
- [94] R. Dovesi, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. Bush, P. D'Arco, Y. Noël, M. Rérat, P. Carbonnière, M. Causà, S. Salustro, V. Lacivita, B. Kirtman, A. M. Ferrari, F. S. Gentile, J. Baima, M. Ferrero, R. Demichelis, M. de la Pierre, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 204111.
- [95] I. Oftedal, *Z. Kristallogr.* **1930**, *72*, 239.
- [96] I. Oftedal, *Z. Kristallogr.* **1931**, *78*, 426.
- [97] N. Y. Yunxiang, J. M. Hughes, A. N. Mariano, *Am. Mineral.* **1993**, *78*, 415.
- [98] O. Janka, Dissertation: *Synthese und Charakterisierung von multinären Selten-Erd-Metall(III)-Fluoriden und Untersuchungen zu deren optischem Verhalten*, Univ. Stuttgart, Deutschland, **2010**.
- [99] H. Henning, Dissertation: *Neue Syntheserouten zur Darstellung halogenhaltiger Oxoanionenverbindungen sowie deren Charakterisierung*, Univ. Stuttgart, Deutschland, **2017**.

- [100] S. M. A. Lotter, Dissertation: *Darstellung und Charakterisierung von Selten-Erd-Metall(III)-Oxid-Fluoriden durch Pyrolyse aus Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxocarbonaten und anderen Salzen mit komplexen Oxoanionen*, Univ. Stuttgart, Deutschland, **2016**.
- [101] J. Glaser, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2622.
- [102] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica* **1993**, *B192*, 55.
- [103] R. L. Rowland, B. Lavina, K. E. van der Kaaden, L. R. Danielson, P. C. Burnley, *Minerals* **2020**, *10*, 212.
- [104] A. S. Kirillov, *Dok. Akad. Nauk SSSR* **1964**, *159*, 1048.
- [105] A. N. Christensen, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 2973.
- [106] K. Michiba, T. Tahara, I. Nakai, R. Miyawaki, S. Matsubara, *Z. Kristallogr* **2011**, *226*, 518.
- [107] K. Michiba, R. Miyawaki, T. Minakawa, Y. Tedrada, I. Nakai, S. Matsubara, *J. Mineral. Petrol. Sci.* **2013**, *108*, 326.
- [108] L. C. Hsu, *Mineral. Petrol.* **1992**, *47*, 87.
- [109] M. Hämmer, H. A. Höpfe, *Z. Naturforsch.* **2019**, *74b*, 59.
- [110] Y. Xu, S.-H. Ding, W.-J. Feng, G.-P. Zhou, Y.-G. Liu, *Acta Crystallogr.* **2006**, *E 62*, i147.
- [111] H.-S. Sheu, W.-J. Shih, W.-T. Chuang, I.-F. Li, C.-S. Yeh, *J. Chin. Chem. Soc.* **2010**, *57*, 938.
- [112] W.-J. Feng, G.-P. Zhou, Z.-B. Liu, Y. Xu, *Acta Crystallogr.* **2007**, *E 63*, i174.
- [113] Y.-C. Chen, L. Qin, Z.-S. Meng, D.-F. Yang, C. Wu, Z. Fu, Y.-Z. Zheng, J.-L. Liu, R. Tarasenko, M. Orendáč, J. Prokleška, V. Sechovský, M.-L. Tong, *J. Mater. Chem.* **2014**, *A2*, 9851.
- [114] H. Dexpert, P. Caro, *Mater. Res. Bull.* **1974**, *9*, 1577.
- [115] T. Tahara, I. Nakai, R. Miyawaki, S. Matsubara, *Z. Kristallogr.* **2007**, *222*, 326.
- [116] C. Heinrichs, Dissertation: *Synthese und Charakterisierung wasserfreier Seltenerdmetall-Nitrate, -Acetate und -Oxyacetate*, Univ. Köln, Deutschland, **2013**.
- [117] R. J. C. Dixey, P. J. Saines, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 12543.
- [118] Th. Doert, O. Rademacher, J. Getzschmann, *Z. Kristallogr.* **1999**, *214*, 11.
- [119] L.-E. Edshammar, Dissertation: *X-ray studies on binary alloys of aluminium with platinum metals*, Univ. Stockholm, Schweden, **1969**.
- [120] S. Lidin, T. Popp, M. Somer, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 924.

- [121] O. Janka, Th. Schleid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 357.
- [122] J. M. Haschke, *J. Solid State Chem.* **1975**, 12, 115.
- [123] M.-H. Lee, W.-S. Jung, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2013**, 34, 3609.
- [124] C. Schutte, K. Buijs, *Spectrochim. Acta* **1961**, 17, 921.
- [125] M. E.-S. I. Saraya, H. H. A. L. Rokbaa, *Am. J. Nanomater.* **2016**, 4, 44.
- [126] W. H. Zachariassen, *Acta Crystallogr.* **1951**, 4, 231.
- [127] J. Dabachi, M. Body, J. Dittmer, F. Fayon, C. Legein, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 20675.
- [128] D. C. Woo, M.-H. Lee, W.-S. Jung, *Ceram. Internat.* **2013**, 39, 1533.
- [129] F. Shinobu, K. Takayoshi, K. Toshio, *J. Solgel Sci. Technol.* **2003**, 26, 953.
- [130] N. Dhananjaya, C. Shivakumara, R. Saraf, H. Nagabhushana, *Mater. Res. Bull.* **2016**, 75, 100.
- [131] J. Hölsä, E. Kestilä, *J. Chem. Soc.—Faraday Trans.* **1995**, 91, 1503.
- [132] D. Holtstam, J. Grins, P. Nysten, *Can. Mineral.* **2004**, 42, 1097.
- [133] T. Grzyb, M. Węclawiak, S. Lis, *J. Alloys Compd.* **2012**, 539, 82.
- [134] T. Grzyb, M. Węclawiak, J. Rozowska, S. Lis, *J. Alloys Compd.* **2013**, 576, 345.
- [135] Z. Zhao, K. Li, C. Liu, Q. Yin, J. Han, J. Heo, *J. Mater. Chem.* **2019**, C7, 6134.
- [136] S. Lee, J. Lee, N. Hwang, *Coatings* **2021**, 11, 831.
- [137] J. M. Bevan, D. J. Mohyla, B. Hoskins, R. Steen, *Eur. J. Inorg. Solid State Inorg. Chem.* **1990**, 27, 451.
- [138] D. J. M. Bevan, A. W. Mann, *Acta Crystallogr.* **1975**, B 31, 1406.
- [139] D.-Y. Wang, P.-C. Ma, J.-C. Zhang, Y.-H. Wang, *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, 1, 447.
- [140] Y. Wang, C. Xu, C. Zheng, X. Wang, L. Gong, L. Sun, *Infrared Phys. Technol.* **2020**, 104, 103004.
- [141] H. Müller-Bunz, O. Janka, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 37.
- [142] J. Laval, A. Taoudi, A. Abaouz, B. Frit, *J. Solid State Chem.* **1995**, 119, 125.
- [143] L. Lisha, C. Haohong, L. Biqui, Z. Hui, T. Bin, F. Xianjuan, S. Thijia, Z. Jingtai, *J. Rare Earths* **2014**, 32, 686.
- [144] W. Klemm, H.-A. Klein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1941**, 248, 167.
- [145] T. Petzel, V. Marx, B. Hormann, *J. Alloys Compd.* **1993**, 200, 27.
- [146] W. L. Bragg, *Proc. Roy. Soc. London* **1914**, A 89, 468.

- [147] W. Gerlach, *Phys. Zeitschr.* **1922**, *23*, 114.
- [148] N. Zapp, D. Sheptyakov, A. Franz, H. Kohlmann, *Inorg. Chem.* **2022**, *60*, 3972.
- [149] F. Hund, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1951**, *265*, 62.
- [150] H. Bärnighausen, *Commun. Math. Chem.* **1980**, *9*, 139.
- [151] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1519.
- [152] T. Block, S. Seidel, R. Pöttgen, *Z. Kristallogr.* **2022**, *237*, 215.
- [153] R. H. Heyn, I. Saldan, M. H. Sørby, C. Frommen, B. Arstad, A. M. Bougza, H. Fjellvåg, B. C. Hauback, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11226.
- [154] P. Dorenbos, *J. Lumin.* **2005**, *111*, 89.
- [155] A. N. Christensen, R. G. Hazell, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 1171.
- [156] H. Bommer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, *241*, 273.
- [157] Ng.-H. Dung, *Bull. Soc. Franç. Mineral. Cristallogr.* **1973**, *96*, 41.
- [158] Ng.-H. Dung, *Bull. Soc. Franç. Mineral. Cristallogr.* **1973**, *96*, 44.
- [159] C. Dagron, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **1971**, *273*, 352.
- [160] S. Wolf, Staatsexamensarbeit: *Darstellung und Charakterisierung Ternärer und Quaternärer Selten-Erd-Metall-Fluoride und -Oxidfluoride mit Elementen der 16. und 17. Gruppe*, Univ. Stuttgart, Deutschland, **2012**.
- [161] W. Nieuwenkamp, J. M. Bijvoet, *Z. Kristallogr.* **1932**, *81*, 469.
- [162] Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1700.
- [163] Th. Schleid, H. Grossholz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2693.
- [164] H. Grossholz, Dissertation: *Untersuchungen an chalcogenidisch derivatisierten Fluoriden der Selten-Erd-Elemente*, Univ. Stuttgart, Deutschland, **2003**.
- [165] R. Schmid, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *373*, 168.
- [166] A. Demourgues, A. Tressaud, H. Laronze, P. Macaudière, *J. Alloys Compd.* **2001**, *323-324*, 223.
- [167] A. Demourgues, A. Tressaud, H. Laronze, P. Gravereau, P. Macaudière, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *107*, 215.
- [168] Th. Schleid, M. Folchnandt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 455.
- [169] M. Folchnandt, D. Rudolph, J.-L. Hoslauer, Th. Schleid, *Z. Naturforsch.* **2019**, *74b*, 513.
- [170] K. O. Klepp, E. Parthé, *Acta Crystallogr.* **1982**, *B 38*, 1105.
- [171] C. Buyer, H. Grossholz, S. Wolf, D. Zagorac, J. Zagorac, J. C. Schön, Th. Schleid, *Cryst. Growth Des.* **2022**, *22*, 7133.

- [172] D. Zagorac, C. Buyer, J. Zagorac, T. Škundrić, J. C. Schön, Th. Schleid, *Cryst. Growth Des.* **2024**, *24*, 1648.
- [173] A. Zalkin, D. H. Templeton, T. E. Hopkins, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1466.
- [174] D. D. Zimmermann, H. Grossholz, S. Wolf, O. Janka, A. C. Müller, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 1926.
- [175] C. Buyer, H. Grossholz, Th. Schleid, *Crystals* **2019**, *9*, 435.
- [176] M. Folchmandt, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1411.
- [177] T. Arai, S. Iimura, H. Hosono, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 597.
- [178] C. M. Schurz, S. Frunder, Th. Schleid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 2923.
- [179] A. V. Prokofiev, A. I. Shelykh, A. V. Golubkov, I. A. Smirnov, *J. Alloys Compd.* **1995**, *219*, 172.
- [180] P. Djendjur, Dissertation, Univ. Stuttgart, Deutschland, **2024**.
- [181] F. A. Weber, C. M. Schurz, S. Frunder, C. F. Kuhn, Th. Schleid, *Crystals* **2012**, *2*, 1136.
- [182] G. Nesterenko, A. Kuznetsova, N. Pal'chik, Y. G. Lavrent'ev, *Zapiski VMO* **1984**, *5*, 602.
- [183] H. Grossholz, D. D. Zimmermann, O. Janka, Th. Schleid, *Z. Naturforsch.* **2013**, *68b*, 751.
- [184] C. Bartsch, Th. Doert, *J. Solid State Chem.* **2012**, *185*, 101.
- [185] A. Chaves, J. G. Azadani, H. Alsalman, D. R. da Costa, R. Frisenda, A. J. Chaves, S. Hyun Song, Y. D. Kim, D. He, J. Zhou, A. Castellanos-Gomez, F. Peeters, Z. Liu, C. L. Hinkle, S.-H. Oh, P. D. Ye, S. J. Koester, Y. H. Lee, P. Avouris, X. Wang, T. Low, *npj 2D Mater Appl* **2020**, *4*, 29.
- [186] Z. Hu, Z. Lin, J. Su, J. Zhang, J. Chang, Y. Hao, *Solar RRL* **2019**, *3*, 1900304.
- [187] M. Neuwirth, E. Seydel, J. Seeger, A. Welle, H. Kalt, M. Hetterich, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2018**, *182*, 158.
- [188] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Univ. Göttingen (Deutschland), **1997**.
- [189] H. Beck, C. Strobel, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40b*, 1644.
- [190] H. Grossholz, I. Hartenbach, G. Kotzyba, R. Pöttgen, H. Trill, B. D. Mosel, Th. Schleid, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 3071.
- [191] Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2429.
- [192] T. Petzel, Greis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *396*, 95.
- [193] C. Buyer, Th. Schleid, *Acta Crystallogr.* **2021**, *A 77*, C1036.

- [194] G. Beck, W. Nowacki, *Naturwiss.* **1938**, *26*, 495.
- [195] N. Kunkel, A. Meijerink, H. Kohlmann, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4800.
- [196] O. Greis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *441*, 39.
- [197] O. Greis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *430*, 175.
- [198] O. Reckeweg, F. J. DiSalvo, *Z. Naturforsch* **2017**, *72b*, 995.
- [199] D. N. Karimov, I. I. Buchinskaya, A. G. Ivanova, N. A. Arkharova, M. P. Zykova, B. V. Nabatov, I. S. Volchkov, K. V. Khaydukov, N. I. Sorokin, *J. Cryst. Growth* **2022**, *582*, 126521.
- [200] O. Greis, *J. Solid State Chem.* **1978**, *24*, 227.
- [201] O. Greis, T. Petzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *434*, 89.
- [202] E. Catalano, R. Bedford, V. Silveira, H. Wickman, *J. Phys. Chem. Solids* **1969**, *30*, 1613.
- [203] O. Greis, *J. Solid State Chem.* **1978**, *24*, 227.
- [204] H. Bärnighausen, H. Beck, H. W. Grüniger, *Rare Earths in Modern Science and Technology* **1971**, *9*, 74.
- [205] D. D. Zimmermann, Dissertation: *Synthese, Charakterisierung Sowie Erweiterung von Ternären und Quaternären Seltenerdmetall-Verbindungen mit Fluoridhaltigen Gittern Unter Chalkogenidischen Einflüssen*, Univ. Stuttgart, Deutschland, **2016**.
- [206] D. D. Zimmermann, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1633.
- [207] G. Meyer, Th. Schleid, *J. Less-Common Met.* **1986**, *116*, 187.
- [208] H. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *451*, 73.
- [209] O. Reckeweg, F. J. DiSalvo, S. Wolf, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 1254.
- [210] C. Buyer, S. A. Schumacher, Th. Schleid, *Acta Crystallogr.* **2022**, *A 78*, e525.
- [211] N. C. Baenziger, J. R. Holden, G. E. Knudson, A. I. Popov, *Atti Accad. Ligure. Sci.* **1950**, *7*, 44.
- [212] B. Es-Sakhi, P. Gravereau, C. Fouassier, *Powder Diff.* **1998**, *13*, 152.
- [213] O. Reckeweg, J. C. Molstad, S. Levy, C. Hoch, F. J. DiSalvo, *Z. Naturforsch.* **2008**, *63b*, 513.
- [214] O. Reckeweg, F. J. DiSalvo, *Z. Naturforsch.* **2010**, *65b*, 493.
- [215] X. Wang, L. Liu, K. Ross, A. J. Jacobson, *Solid State Sci.* **2000**, *2*, 109.
- [216] A. R. Kampf, B. P. Nash, J. Marty, *Mineral. Mag.* **2017**, *81*, 909.

- [217] O. Lindgren, *Acta Chem. Scand.* **1977**, *31a*, 591.
- [218] C.-D. Wu, Z.-Y. Liu, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 3500.
- [219] B. Zhai, Z. Li, C. Zhang, F. Zhang, X. Zhang, F. Zhang, G. Cao, S. Li, X. Yang, *Inorg. Chem. Commun.* **2016**, *63*, 16.
- [220] J. Perles, C. Fortes-Revilla, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias, M. Á. Monge, C. Ruiz-Valero, N. Snejko, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2701.
- [221] A. K. Paul, R. Kanagaraj, *J. Struct. Chem.* **2019**, *60*, 477.
- [222] A. C. Blackburn, R. E. Gerkin, *Acta Crystallogr.* **1994**, *C 50*, 835.
- [223] A. C. Blackburn, R. E. Gerkin, *Acta Crystallogr.* **1995**, *C 51*, 2215.
- [224] Ö. Kolcu, B. Zümreoğlu-Karan, *Thermochim. Acta* **1997**, *296*, 135.
- [225] Ö. Kolcu, B. Zümreoğlu-Karan, *Thermochim. Acta* **1994**, *240*, 185.
- [226] Y. Song, H. Zou, Y. Sheng, K. Zheng, H. You, *J. Phys. Chem.* **2011**, *C 115*, 19463.
- [227] P. N. Iyer, P. R. Natarajan, *J. Less-Common Met.* **1989**, *146*, 161.
- [228] N. Audebrand, J.-P. Auffrédic, D. Louër, *Z. Kristallogr.* **1998**, *213*, 481.
- [229] K. Kazmierczak, H. A. Höpfe, *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 2087.
- [230] M. Jemmali, S. Walha, R. Ben Hassen, P. Vaclac, *Acta Crystallogr.* **2005**, *C 61*, i73.
- [231] L. D. Iskhakova, N. L. Sarukhanyan, T. M. Shchegoleva, V. K. Trunov, *Kristallografiya* **1985**, *30*, 474.
- [232] V. I. Lyutin, Y. N. Safyanov, E. A. Kuzmin, V. V. Ilyukhin, N. V. Belov, *Kristallografiya* **1974**, *19*, 376.
- [233] P. D. Robinson, S. Jasty, *Acta Crystallogr.* **1998**, *C 54*, IUC9800021.
- [234] M. V. Prokofev, *Kristallografiya* **1981**, *26*, 598.
- [235] N. L. Sarukhanyan, L. D. Iskhakova, V. K. Trunov, V. V. Ilyukhin, *Koord. Khim.* **1984**, *10*, 981.
- [236] S. P. Sirotinkine, S. M. Tchijov, A. N. Pokrovskii, L. M. Kovba, *J. Less-Common Met.* **1978**, *58*, 101.
- [237] S. M. Chizhov, A. N. Pokrovskii, L. M. Kovba, *Kristallografiya* **1982**, *27*, 997.
- [238] S. M. Chizhov, A. N. Pokrovskii, L. M. Kovba, *Kristallografiya* **1981**, *26*, 834.
- [239] C. Buyer, D. Enseling, T. Jüstel, Th. Schleid, *Crystals* **2021**, *11*, 575.
- [240] C. Wu, L. Lin, T. Wu, Z. Huang, C. Zhang, *Cryst. Eng. Comm.* **2021**, *23*, 2945.
- [241] P. Held, M. S. Wickleder, *Acta Crystallogr.* **2003**, *E 59*, i98.

- [242] M. S. Wickleder, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3212.
- [243] M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1707.
- [244] R. X. Fischer, E. Tillmanns, *Acta Crystallogr.* **1988**, *C 44*, 775.
- [245] L. D. Iskhakova, Y. Gasanov, V. K. Trunov, *J. Struct. Chem.* **1988**, *29*, 242.
- [246] N. L. Sarukhanyan, L. D. Iskhakova, V. K. Trunov, *Kristallografiya* **1985**, *30*, 274.
- [247] P. A. Degtyarev, A. N. Pokrovskii, L. M. Kovba, *Kristallografiya* **1978**, *23*, 840.
- [248] P. A. Degtyarev, F. M. Korytnaya, A. N. Pokrovskii, L. M. Kovba, *Vestn. Moskovsk. Univ.—Seri 2: Khimiya* **1997**, *16*, 705.
- [249] N. Prieto-Taboada, S. Fdez-Ortiz de Vallejuelo, M. Veneranda, E. Lama, K. Castro, G. Arana, A. Larrañaga, J. M. Madariaga, *J. Raman Spectrosc.* **2019**, *50*, 175.
- [250] Y. Kawamura, H. Sasabe, C. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, *43*, 7729.
- [251] R. Skaudzius, A. Katelnikovas, D. Enseling, A. Kareiva, T. Jüstel, *J. Lumin.* **2014**, *147*, 290.
- [252] D. D. Zimmermann, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2014**, *S 34*, 139.
- [253] Ng.-H. Dung, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Crystallogr.* **1973**, *96*, 44.
- [254] Ng.-H. Dung, *Acta Crystallogr.* **1973**, *B 29*, 2095.
- [255] Ng.-H. Dung, C. Dagron, P. Laruelle, *Acta Crystallogr.* **1975**, *B 31*, 514.
- [256] Ng.-H. Dung, C. Dagron, P. Laruelle, *Acta Crystallogr.* **1975**, *B 31*, 519.
- [257] Ng.-H. Dung, P. Laruelle, *Acta Crystallogr.* **1977**, *B 33*, 3360.
- [258] Ng.-H. Dung, P. Laruelle, *Acta Crystallogr.* **1977**, *B 33*, 1444.
- [259] Ng.-H. Dung, P. Laruelle, *Acta Crystallogr.* **1980**, *B 36*, 1048.
- [260] D. V. Dyck, J. V. Landuyt, S. Amelinckx, Ng.-H. Dung, C. Dagron, *J. Solid State Chem.* **1976**, *19*, 179.
- [261] K. Selte, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **1963**, *17*, 2560.
- [262] T. Klimczuk, K. Baroudi, J. W. Krizan, A. L. Kozub, R. J. Cava, *J. Alloys Compd.* **2015**, *649*, 906.
- [263] F. Grønvold, A. Kjekshus, F. Raaum, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 930.
- [264] A. Simon, *Chem. Unserer Zeit* **1976**, *10*, 1.
- [265] C. Buyer, S. A. Schumacher, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2022**, *4-5*, 117.
- [266] H. Grossholz, C. Buyer, S. M. A. Lotter, S. Wolf, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 1588.

-
- [267] D. D. Zimmermann, O. Janka, C. Buyer, R. Niewa, Th. Schleid, *Solid State Sci.* **2021**, *116*, 106601.
- [268] C. Buyer, H. Grossholz, Th. Schleid, *Z. Naturforsch* **2022**, *77b*, 359.
- [269] C. Buyer, D. D. Zimmermann, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2018**, *S 38*, 100.
- [270] C. Buyer, S. Wolf, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2019**, *S 39*, 95.
- [271] C. Buyer, Th. Schleid, *Z. Kristallogr* **2020**, *S 40*, 139.
- [272] C. Buyer, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2021**, *S 41*, 70.
- [273] M. Nentwich, C. Buyer, J. Möbs, T. Weigel, J. P. Wöhrle, *Acta Crystallogr.* **2023**, *A 79*, C1284.

Danksagung

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Thomas Schleid für das interessante Thema “Synthese, Charakterisierung und röntgenographische Strukturbestimmung von Seltenerdmetall(III)-Fluoridchalkogeniden“ sowie die Möglichkeit, die erzielten Ergebnisse in Zeitschriftenaufsätzen zu veröffentlichen und auf zahlreichen Tagungen zu präsentieren.

Prof. Dr. Rainer Niewa möchte ich für die Übernahme des Zweitberichts danken und Prof. Dr. Oliver Clemens für den Prüfungsvorsitz.

Außerdem möchte ich mich bei Herrn Dr. Falk Lissner, Herrn PD Dr. Ingo Hartenbach und Frau Dr. Sabine Strobel für die röntgenographischen Einkristallmessungen, sowie fachliche Gespräche über das Lösen von Strukturen aus Einkristalldaten bedanken.

Weiter danke ich Herrn Patrik Djendjur (M. Sc.) für die angenehme Laborgemeinschaft und die fachlichen Diskussionen.

Ebenso danke ich Frau Dr. Sabine Strobel für die Einarbeitung in die DRS-Messungen.

Für das Ätzen der Metallampullen aus Niob, um diese von einer anhaftenden Oxidschicht zu befreien, sowie für Hochtemperatur-PXRD-Messungen von $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und fachliche Diskussionen möchte ich mich bei Herrn Dr. Jean-Louis Hoslauer bedanken.

Weiterhin danke ich den Herren Patrik Djendjur (M. Sc.), Dr. Christian Bäucker, Dr. Christian Funk und Robert Stelzer (M. Sc.) für die Durchführungen von TG-Messungen.

Des Weiteren möchte ich mich bei Dr. Felix C. Goerigk, Dr. Manuel Hässner und Yanina Dreer (M. Sc.) für die Hilfe bei den Mikrosondenmessungen bedanken.

Für das Einlernen in das IR- und *Raman*-Spektrometer, sowie wissenschaftliche Diskussionen möchte ich mich bei Dr. Felix C. Goerigk bedanken.

Außerdem bin ich für die Lumineszenzmessungen Herrn Prof. Dr. Thomas Jüstel und Herrn Dr. Davin Enseling von der FH Münster in Steinfurt, sowie Maria Zdończyk (M. Sc.), Dr. Joanna Cybinska und Prof. Dr. Eugeniusz Zych von Universität Wrocław in Polen zu Dank verpflichtet.

Für quantenchemische Rechnungen möchte ich mich bei Dr. Dejan Zagorac und Dr. Jelena Zagorac (Center of Excellence "Cextreme Lab", University of Belgrade, Department of Materials Science, Serbien), sowie bei Herrn Prof. Dr. J. Christian Schön (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart) bedanken.

Bei Herrn Dr. Michael Dyballa aus der Technischen Chemie der Universität Stuttgart möchte ich für die Durchführung der ^{19}F -MAS-NMR Experimente der drei Polymorphe von LaFO bedanken.

Schließlich danke ich allen Personen der Arbeitskreise Niewa und Schleid für die angenehme Atmosphäre und die Hilfsbereitschaft, sowie Samira A. Schumacher (B. A.) meiner Bachelorandin im Jahr 2021. In diesem Zusammenhang möchte ich auch noch Frau Pia L. Lange (M. Sc.), Herrn Rouzbeh Aghaei Hakkak (M. Sc.) und Herrn Ralf J. C. Locke (M. Sc.) für den wissenschaftlichen und sozialen Austausch an der Universität und auf unterschiedlichen Tagungen danken. Der Dank für eine unterhaltsame gemeinsame Zeit geht auch an Dr. Daniel Rudolph, Dr. Dirk D. Zimmermann, Dr. Maurice Conrad, Dr. Kevin U. Bareiß, Yannick Tiebes (M. Sc.), Klaudia Opri (M. Sc.), Dr. Björn Blaschkowski, Rüdiger Gayde, Christof Schneck, Alexandra Friedly (M. Sc.), Lukas Link (M. Sc.), Kim-Isabelle Mehnert (M. Sc.), Kim-Natalie Bozenhardt (M. A.) und Philip Russ (M. Sc.), die zuvor noch nicht namentlich erwähnt wurden.

Der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (DGK) insbesondere dem Arbeitskreis der Jungen Kristallographen und deren Mitgliedern möchte ich danken für den interessanten wissenschaftlichen Austausch, der guten Möglichkeit zur Vernetzung und dem Vertrauen, das mir in meinen zwei Jahren als Vorsitzender der Jungen Kristallographen von März 2021 bis März 2023 entgegen gebracht wurde. Namentlich erwähnen möchte ich hierbei Dr. Melanie Nentwich, Tina Weigel (M. Sc.), Jakob Möbs (M. Sc.), Jan Philipp Wöhrle (M. Sc.) und Florian Meurer (M. Sc.) sowie dem Preiskomitee des Lieselotte-Templeton-Preises (Dr. Tilmann Leisegang, Prof. Dr. Holger Kohlmann und Prof. Dr. Tobias Beck), in dem ich ebenfalls längere Zeit Mitglied war. Außerdem danke ich von der Firma STOE & Cie in Darmstadt Herrn Martin Fark, Frau Dr. Laura Folkers, Herrn Micheael Teck und Herrn Dr. Thomas Hartmann für die Unterstützung bei meiner ehrenamtlichen Arbeit als Vorsitzender der Jungen Kristallographen.

Zu guter Letzt möchte ich mich noch bei meiner Familie für die Ermöglichung des Studiums bedanken und auch bei meiner Freundin für die Unterstützung während der ganzen Zeit.

Publikationsliste und Tagungsbeiträge

Folgende Publikationen sind im Rahmen dieser Dissertation entstanden und vorab veröffentlicht worden:

- C. Buyer, D. Enseling, T. Jüstel, Th. Schleid, "Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Properties of Pure and Eu³⁺-Doped NaY[SO₄]₂ · H₂O and its Anhydrate NaY[SO₄]₂", *Crystals* **2021**, *11*, 575;
DOI: 10.3390/cryst11060575 [239]
- C. Buyer, S. A. Schumacher, Th. Schleid, "Synthesis, crystal-structure refinement and properties of bastnaesite-type PrF[CO₃], SmF[CO₃] and EuF[CO₃]", *Z. Kristallogr.* **2022**, *237*, 117–125;
DOI: 10.1515/zkri-2021-2068 [265]
- C. Buyer, H. Grossholz, S. Wolf, D. Zagorac, J. Zagorac, J. C. Schön, Th. Schleid, "Crystal-Structure Prediction and Experimental Investigation of the Polymorphic Lanthanum Fluoride Selenides LaFSe and La₂F₄Se", *Crystal Growth & Design*, **2022**, *22(12)*, 7133—7142;
DOI: 10.1021/acs.cgd.2c00810 [171]
- D. Zagorac, C. Buyer, J. Zagorac, T. Škundrić, J. C. Schön, Th. Schleid, "Band-gap engineering and unusual behavior of electronic properties during anion substitution of sulfur in LaFSe", *Crystal Growth & Design*, **2024**, *24(4)*, 1648—1657;
DOI: 10.1021/acs.cgd.3c01291 [172]

An folgenden weiteren Publikationen habe ich mitgearbeitet, ohne dass diese ein Teil dieser Dissertation geworden sind:

- C. Buyer, H. Grossholz, Th. Schleid, "The Structural Dimorphism of Lanthanum Oxide Fluoride Selenide La₂OF₂Se", *Crystals* **2019**, *9*, 435;
DOI: 10.3390/cryst9090435 [175]

- H. Grossholz, C. Buyer, S. M. A. Lotter, S. Wolf, Th. Schleid, "About Lanthanoid Fluoride Selenide Oxoselenotantalates with the Composition $Ln_3F_2Se_2TaO_4$ ($Ln = La - Nd$)", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 1588–1594; DOI: 10.1002/zaac.202000087 [266]
- D. D. Zimmermann, O. Janka, C. Buyer, R. Niewa, Th. Schleid, "Nd₅OF₅Se₄ and Sm₅OF₅Se₄: New Layered Oxide Fluoride Selenides of the Lanthanoids", *Solid State Sci.* **2021**, *116*, 106601; DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2021.106601 [267]
- C. Buyer, H. Grossholz, Th. Schleid, "La₂FSeTaO₄: Lanthanum Fluoride Selenide Oxotantalate or Lanthanum Fluoride Oxoselenotantalate?", *Z. Naturforsch.* **2022**, *77b*, 359–365; DOI: 10.1515/znb-2022-0008 [268]

Folgende Publikationen sind noch in Planung und Entwicklung:

- C. Buyer, M. Zdończyk, J. Cybinska, E. Zych, M. Dyballa, Th. Schleid, "Synthesis and luminescence investigations for trimorphic LaFO:Eu³⁺ and its bastnaesite-type precursor LaF[CO₃]:Eu³⁺", *J. Alloys Compd.*, **2024/2025**
- D. D. Zimmermann, C. Buyer, D. Zagorac, J. Zagorac, J. C. Schön, Th. Schleid, "About the Polymorphs of HoFSe", *Crystal Growth & Design*, **2024/2025**
- J.-L. Hoslauer, C. Buyer, J. C. Herhoffer, S. Strobel, C. Schneck, S. Bette, Th. Schleid, "Crystal-structure determination and luminescence spectroscopy of Sr[SO₃] and Eu²⁺-doped samples of Ba[SO₃] and Ba[HPO₃]", *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2024/2025**

Folgende Beiträge wurden auf Tagungen vorgestellt. Diese sind teilweise zitierfähig und als solche durch Angabe der Literaturstelle gekennzeichnet:

- C. Buyer, D. D. Zimmermann, Th. Schleid: "CsSc₃S₅: The First Ternary Sulfide with CsEr₃Se₅-Type Structure", *Posterbeitrag*: 26. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Essen, Deutschland (5.–8. März 2018) – *Z. Kristallogr.* **2018** *S 38*, 100; DOI: 10.1515/9783110595994 [269]

- C. Buyer, S. Wolf, Th. Schleid "NaCe₁₈O₉F₁₉Se₉: A Sodium-Containing Compound in the Ce₂O₂F₂Se – Ce₆O₂F₈Se₃ System", *Posterbeitrag*: 27. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Leipzig, Deutschland (25.–28. März 2019) – *Z. Kristallogr.* **2019** *S* 39, 95; DOI: 10.1515/9783110657272 [270]
- C. Buyer, Th. Schleid: "Synthesis and characterization of different rare-earth metal fluoride oxocarbonates REF[CO₃]", *Beitrag*: 1st Joint Meeting of the "Young Crystallographers"(DGK) and the "Young Crystal Growers"(DGKK), Köln, Deutschland (19.–20. September 2019)
- C. Buyer, Th. Schleid: "Single Crystals of Nb₅Se₄ with Ti₅Te₄-Type Structure", *Posterbeitrag*: Joint Polish-German Crystallographic Meeting 2020, Wrocław, Polen (24.–27. Februar 2020) – *Z. Kristallogr.* **2020** *S* 40, 139; DOI: 10.1515/9783110692914 [271]
- C. Buyer, Th. Schleid: "NaY[SO₄]₂ · H₂O: A potential precursor for new phosphors", *Posterbeitrag*: Online-Vortragstagung für Anorganische Chemie der Fachgruppen Wöhler-Vereinigung und Festkörperchemie und Materialforschung, Online, Köln, Deutschland (29.–30. September 2020)
- C. Buyer, Th. Schleid: "NaY[SO₄]₂ · H₂O: A potential precursor for new phosphors", *Posterbeitrag*: Prequel Symposium on Advanced Technologies and Materials, Online, Wrocław, Polen (13.–15. Oktober 2020)
- C. Buyer, Th. Schleid: "Crystal-Structure Determination of Hydrothermally Produced Nanocrystalline Synthetic Bastnaesite-Type NdF[CO₃]", *Posterbeitrag*: 29. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, DESY Hamburg, Online, Deutschland (15.–18. März 2021) – *Z. Kristallogr.* **2021** *S* 41, 70; DOI: 10.1515/9783110740172 [272]
- C. Buyer, Th. Schleid: "Synthesis, phase characterization and crystal structure comparison of a self-made SmF₂–SmFCl–SmFO mixture by XRD and EDXS", *Posterbeitrag*: 25th Congress of the International Union of Crystallography, Prag, Tschechien (14.–22. August 2021) – *Acta Crystallogr.* **2021** *A* 77, C1036; DOI: 10.1107/S0108767321086657 [193]
- C. Buyer, Th. Schleid: "Ln/O/F/Se – A combination of just four elements, but a huge diversity of compounds and crystal structures", *Posterbeitrag*: GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2021, Online, Deutschland (29. August – 1. September 2021)

- C. Buyer, S. A. Schumacher, Th. Schleid: "Sm₇F₁₂Cl₂: Synthesis and Crystal Structure of a New Fluoride-Rich Samarium(II) Fluoride Chloride", *Posterbeitrag*: 30. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, München, Online, Deutschland (14.–17. März 2022)
- C. Buyer, S. A. Schumacher, Th. Schleid: "Sm₇F₁₂Cl₂: Synthesis and Crystal Structure of a New Fluoride-Rich Samarium(II) Fluoride Chloride", *Posterbeitrag*: 33. European Crystallographic Meeting (ECM33), Versailles, Frankreich (23.–27. August 2022) – *Acta Crystallogr.* **2022** A 78, e525–e526; DOI: 10.1107/S2053273322092269 [210]
- C. Buyer, D. Enseling, T. Jüstel, Th. Schleid: "NaY[SO₄]₂·H₂O:Eu³⁺ and NaY[SO₄]₂:Eu³⁺ Hydrothermal Synthesis and Characterization of two Simple and Quickly Manufacturable Luminescent Materials", *Posterbeitrag*: Vortragstagung für Anorganische Chemie der Fachgruppen Wöhler-Vereinigung und Festkörperchemie und Materialforschung, Marburg, Deutschland (26.–28. September 2022) – **Posterpreis**
- C. Buyer, H. Grossholz, D. Zagorac, J. Zagorac, J. C. Schön, Th. Schleid: "Synthesis of Dimorphic LaFSe and Crystal-Structure Prediction of Several More Polymorphs of Lanthanum Fluoride Selenide", *Posterbeitrag*: 31. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Frankfurt, Deutschland (27.–30. März 2023)
- M. Nentwich, C. Buyer, J. Möbs, T. Weigel, J. P. Wöhrle: "10 Year Anniversary of Germany's Young Crystallographers", *Posterbeitrag*: 26th Congress of the International Union of Crystallography, Melbourne, Australien (22.–29. August 2023) – *Acta Crystallogr.* **2023** A 79, C1284; DOI: 10.1107/S2053273323083377 [273]

Des Weiteren habe ich als Organisator ohne eigenen Beitrag an der Tagung *DGK's Young Crystallographers 3rd Lab Meeting @ STOE & Cie. GmbH* vom 28. bis 30. September 2021 in Darmstadt und am *2nd Joint Meeting of the "Young Crystallographers"(DGK) and the "Young Crystal Growers"(DGKK)* vom 3. bis 5. Oktober 2022 in Freiberg (Sachsen) teilgenommen. Auf der DGK-Jahrestagung 2022 und 2023 war ich Session-Chair von Mikrosymposien und außerdem 2023 Moderator eines Plenarvortrages.

Lebenslauf



Persönliche Daten

Name: Constantin Buyer
Geburtsdatum: 28. Oktober 1993
Geburtsort: Brackenheim
Staatsbürgerschaft: Deutsch

Ausbildung

- 09.2000 – 06.2004 Grundschule in Meimsheim
- 09.2004 – 06.2010 Realschule in Güglingen
- 09.2010 – 06.2013 Naturwissenschaftlich-Technisches Gymnasium (Profil: Chemie) in S-Feuerbach an der Kerschensteinerschule mit Ausbildung zum Chemisch-Technischen Assistenten und Abitur.
- 10.2013 – 09.2016 **Studium Chemie (B. Sc.) an der Universität Stuttgart**
Titel der Bachelorarbeit im Arbeitskreis Schleid:
"Seltenerd-Metall(III)-Fluoridsulfide als Wirtsgitter für Leuchtstoffe"
- 09.2016 – 10.2018 **Studium Chemie (M. Sc.) an der Universität Stuttgart**
Titel der Masterarbeit im Arbeitskreis Schleid:
"Neues aus dem Bereich der Seltenerdmetall(III)-Fluoridchalkogenide"
- 10.2018 – 12.2022 **Promotionsstudium an der Universität Stuttgart**, Institut für Anorganische Chemie im Arbeitskreis Schleid mit dem Thema „Synthese, Charakterisierung und röntgenographische Strukturbestimmung von Seltenerdmetall(III)-Fluoridchalkogeniden sowie $\text{NaY}[\text{SO}_4]_2$ und dessen Hydrat“

Berufliche Erfahrungen

- 07.2013 – 08.2013 Hohensteiner Institute auf Schloss Hohenstein als Chemisch-Technischer Assistent
- 06.2018 – 07.2018 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart
- 10.2018 – 07.2019 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart
- 08.2019 – 12.2022 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart