

# **Untersuchungen an chalkogenidisch derivatisierten Fluoriden der Selten-Erd-Elemente**

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

**DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN**

– Dr. rer. nat. –

genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von  
Hagen Grossholz  
aus Böblingen

Hauptberichter: Prof. Dr. Thomas Schleid

Mitberichter: Prof. Dr. Paul Keller

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Oktober 2003

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart,  
im September 2003





Diese Abhandlung wurde mit Microsoft® Office 2000 erstellt.

Die Strukturdarstellungen wurden mit Diamond 2.1d gezeichnet.

## Inhaltsverzeichnis

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>1</b>   | <b>Einleitung</b>   | <b>11</b> |
| <b>2</b>   | <b>Allgemeiner Teil</b>   | <b>13</b> |
| <b>2.1</b> | <b>Apparative und präparative Methoden</b>                                      | <b>13</b> |
| 2.1.1      | Arbeiten mit Metallampullen   | 13        |
| 2.1.2      | Arbeiten in der Argon-Glove-Box   | 15        |
| 2.1.3      | Vakuumpumpstand   | 16        |
| 2.1.4      | Verwendete Edukte   | 16        |
| <b>2.2</b> | <b>Charakterisierung</b>  | <b>18</b> |
| 2.2.1      | Strukturuntersuchungen mittels Röntgenbeugung                                   | 18        |
| 2.2.2      | Pulverdiffraktometrie   | 19        |
| 2.2.3      | Einkristallmethoden   | 21        |
| 2.2.3.1    | Filmmethoden  | 21        |
| 2.2.3.2    | Einkristalldiffraktometrie  | 23        |
| 2.2.3.3    | Strukturlösung und -verfeinerung  | 25        |
| <b>2.3</b> | <b>Verwendete Geräte und Computersoftware</b>                                   | <b>28</b> |
| <b>3</b>   | <b>Spezieller Teil</b>  | <b>31</b> |
| <b>3.1</b> | <b>Fluoridsulfide der Selten-Erd-Elemente</b>                                   | <b>31</b> |
| 3.1.1      | Tetragonale Selten-Erd(III)-Fluoridsulfide MFS im PbFCl- oder A-Typ             | 31        |
| 3.1.1.1    | Experimentelles   | 32        |
| 3.1.1.2    | Strukturbeschreibung  | 33        |
| 3.1.1.3    | Strukturdaten für die Fluoridsulfide MFS (M = Ce - Nd, Sm, Gd - Er)<br>im A-Typ | 41        |
| 3.1.2      | Selten-Erd(III)-Fluoridsulfide MFS vom B- und C-Typ                             | 47        |
| 3.1.2.1    | Hexagonale Selten-Erd(III)-Fluoridsulfide MFS im YFS- oder B-Typ                | 47        |
| 3.1.2.2    | Trigonale Selten-Erd(III)-Fluoridsulfide MFS im LuFS- oder C-Typ                | 52        |
| 3.1.2.3    | Vergleich der drei MFS-Strukturen (A-, B- und C-Typ)                            | 55        |

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| 3.1.2.4    | Modell für einen möglichen Umwandlungsmechanismus   | 61         |
| 3.1.3      | Gemischivalente Selten-Erd(II,III)-Fluoridsulfide $M_3F_4S_2$   | 66         |
| 3.1.3.1    | Experimentelles   | 66         |
| 3.1.3.2    | Strukturbeschreibung  | 67         |
| 3.1.3.3    | Strukturdaten für die Fluoridsulfide $M_3F_4S_2$ (M = Sm, Eu, Yb)   | 74         |
| <b>3.2</b> | <b>Oxidfluoridsulfide der Selten-Erd-Elemente</b>   | <b>77</b>  |
| 3.2.1      | Vorbemerkungen  | 77         |
| 3.2.2      | Hexagonale Selten-Erd(III)-Oxidfluoridsulfide $M_6O_2F_8S_3$ und $M_3OF_5S$   | 78         |
| 3.2.2.1    | Vorbemerkungen  | 77         |
| 3.2.2.2    | Synthese der Selten-Erd(III)-Oxidfluoridsulfide $M_6O_2F_8S_3$ (M = La – Nd, Sm) und $M_3OF_5S$ (M = Nd, Sm, Gd – Ho) | 77         |
| 3.2.2.3    | Kristallstrukturen der Oxidfluoridsulfide $M_6O_2F_8S_3$ (M = La - Nd, Sm) und $M_3OF_5S$ (M = Nd, Sm, Gd – Ho)       | 80         |
| 3.2.2.4    | Strukturdaten für die Oxidfluoridsulfide $M_6O_2F_8S_3$ (M = La - Nd, Sm)   | 91         |
| 3.2.2.5    | Strukturdaten für die Oxidfluoridsulfide $M_3OF_5S$ (M = Nd, Sm, Gd – Ho)   | 98         |
| 3.2.3      | Oxidfluoridsulfide der Zusammensetzung $M_3OF_5S$   | 103        |
| 3.2.3.1    | Vorbemerkungen  | 103        |
| 3.2.3.2    | Synthese der Selten-Erd(III)-Oxidfluoridsulfide $M_3OF_5S$ (M = Y, Ho, Yb)  | 104        |
| 3.2.3.3    | Strukturbeschreibung in der tetragonalen Raumgruppe $I4/mmm$  | 105        |
| 3.2.3.4    | Strukturbeschreibung in der orthorhombischen Raumgruppe $P222$  | 109        |
| 3.2.3.5    | Theoretische Strukturüberlegungen   | 115        |
| 3.2.3.6    | Strukturdaten für die Oxidfluoridsulfide $M_3OF_5S$ (M = Y, Ho, Tm); Beschreibung in $I4/mmm$                         | 117        |
| 3.2.3.7    | Strukturdaten für die Oxidfluoridsulfide $M_3OF_5S$ (M = Y, Ho, Tm); Beschreibung in $P222$                           | 120        |
| <b>3.3</b> | <b>Oxidfluoride <math>M_5O_4F_7</math> mit Vernier-Phasen-Struktur</b>  | <b>128</b> |
| 3.3.1      | Vorbemerkungen  | 128        |
| 3.3.2      | Synthese der Selten-Erd(III)-Oxidfluoride $M_5O_4F_7$ (M = Gd, Y, Yb)   | 129        |
| 3.3.3      | Strukturbeschreibung der Oxidfluoride $M_5O_4F_7$ (M = Gd, Y, Yb)   | 130        |

---

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| 3.3.4      | Strukturdaten für die Oxidfluoride $M_5O_4F_7$ (M = Gd, Y, Yb)   | 135        |
| <b>3.4</b> | <b>Ein Caesium-Scandium(III)-Oxidfluorid: <math>CsSc_6OF_{17}</math></b>                                     | <b>141</b> |
| 3.4.1      | Vorbemerkungen und Synthese von $CsSc_6OF_{17}$  | 141        |
| 3.4.2      | Strukturbeschreibung von $CsSc_6OF_{17}$   | 141        |
| 3.4.3      | Strukturdaten für $CsSc_6OF_{17}$  | 146        |
| <b>3.5</b> | <b>Fluoridselenide der Selten-Erd-Elemente</b>   | <b>149</b> |
| 3.5.1      | Tetragonale Selten-Erd(III)-Fluoridselenide $MFSe$   | 153        |
| 3.5.1.1    | Vorbemerkungen   | 153        |
| 3.5.1.2    | Synthese der Fluoridselenide $MFSe$ (M = La, Pr)   | 154        |
| 3.5.1.3    | Strukturbeschreibung von $MFSe$ (M = La, Pr)   | 154        |
| 3.5.1.4    | Strukturdaten für die Fluoridselenide $MFSe$ (M = La, Pr)  | 158        |
| 3.5.2      | Trigonale Selten-Erd(III)-Fluoridselenide $M_2F_4Se$   | 161        |
| 3.5.2.1    | Vorbemerkungen   | 161        |
| 3.5.2.2    | Synthese der Fluoridselenide $M_2F_4Se$ (M = La, Nd)   | 161        |
| 3.5.2.3    | Strukturbeschreibung der trigonalen Fluoridselenide $M_2F_4Se$   | 162        |
| 3.5.2.4    | Strukturdaten für die Fluoridselenide $M_2F_4Se$ (M = Ce, Pr, Nd)  | 166        |
| <b>3.6</b> | <b>Oxidfluoridselenide der Selten-Erd-Elemente</b>   | <b>169</b> |
| 3.6.1      | Vorbemerkungen   | 169        |
| 3.6.2      | Ein trigonales Oxidfluoridselenid des Lanthans: $La_2OF_2Se$ im A-Typ  | 169        |
| 3.6.2.1    | Vorbemerkungen   | 169        |
| 3.6.2.2    | Synthese von $La_2OF_2Se$  | 170        |
| 3.6.2.3    | Strukturbeschreibung von $La_2OF_2Se$ im A-Typ   | 170        |
| 3.6.2.4    | Strukturdaten für $La_2OF_2Se$ im A-Typ  | 174        |
| 3.6.3      | Hexagonale Selten-Erd(III)-Oxidfluoridselenide $M_6O_2F_8Se_3$ und B-<br>$M_2OF_2Se$                         | 177        |
| 3.6.3.1    | Vorbemerkungen   | 177        |
| 3.6.3.2    | Synthese der Oxidfluoridselenide $M_6O_2F_8Se_3$ (M = La, Nd) und<br>B- $M_2OF_2Se$ (M = Gd, Ho)             | 177        |
| 3.6.3.3    | Strukturbeschreibung der Oxidfluoridselenide $M_6O_2F_8Se_3$ (M = La, Nd)<br>und B- $M_2OF_2Se$ (M = Gd, Ho) | 178        |
| 3.6.3.4    | Strukturdaten für die Oxidfluoridselenide $M_6O_2F_8Se_3$ (M = La, Nd)                                       | 185        |

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| 3.6.3.5    | Strukturdaten für die Oxidfluoridselenide B-M <sub>2</sub> OF <sub>2</sub> Se (M = Gd, Ho)  | 170        |
| <b>3.7</b> | <b>Fluoridselenid-Oxotantalate(V) der Selten-Erd-Elemente</b>   | <b>194</b> |
| 3.7.1      | Vorbemerkungen  | 194        |
| 3.7.2      | Synthese der Fluoridselenid-Oxotantalate(V) M <sub>2</sub> FSeTaO <sub>4</sub> und M <sub>3</sub> F <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> TaO <sub>4</sub>                                 | 194        |
| 3.7.3      | Kristallstrukturen der Fluoridselenid-Oxotantalate(V) M <sub>2</sub> FSeTaO <sub>4</sub> (M = La) und M <sub>3</sub> F <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> TaO <sub>4</sub> (M = La, Nd) | 195        |
| 3.7.4      | Strukturdaten für La <sub>2</sub> FSeTaO <sub>4</sub>   | 201        |
| 3.7.5      | Strukturdaten für La <sub>3</sub> F <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> TaO <sub>4</sub> und Nd <sub>3</sub> F <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> TaO <sub>4</sub>                             | 204        |
| <b>3.8</b> | <b>Die Kupfer(I)-Selten-Erd(II)-Fluoridchalkogenide: CuEuFS und CuSmFSe</b>   | <b>209</b> |
| 3.8.1      | Vorbemerkungen  | 209        |
| 3.8.2      | Synthese von CuEuFS und CuSmFSe   | 209        |
| 3.8.3      | Strukturbeschreibung von CuEuFS und CuSmFSe   | 210        |
| 3.8.4      | Strukturdaten für CuEuFS und CuSmFSe  | 212        |
| <b>4</b>   | <b>Zusammenfassung und Ausblick</b>   | <b>215</b> |
| <b>4.1</b> | <b>Ergebnisse</b>   | <b>215</b> |
| 4.1.1      | Fluoridsulfide  | 216        |
| 4.1.1.1    | Fluoridsulfide MFS vom A-, B- und C-Typ   | 216        |
| 4.1.1.2    | Gemischivalente Fluoridsulfide M <sub>3</sub> F <sub>4</sub> S <sub>2</sub>   | 218        |
| 4.1.2      | Oxidfluoridsulfide der Selten-Erd-Elemente  | 219        |
| 4.1.3      | Oxidfluoride M <sub>5</sub> O <sub>4</sub> F <sub>7</sub> (M = Gd, Yb) mit <i>Vernier</i> -Phasen-Struktur  | 220        |
| 4.1.4      | Ein Caesium-Scandium-Oxidfluorid CsSc <sub>6</sub> OF <sub>17</sub>   | 221        |
| 4.1.5      | Fluoridselenide   | 221        |
| 4.1.5.1    | Tetragonale Fluoridselenide vom Typ A-MFSe  | 221        |
| 4.1.5.2    | Trigonale Selten-Erd(III)-Fluoridselenide vom Typ M <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Se  | 222        |
| 4.1.6      | Oxidfluoridselenide   | 223        |
| 4.1.7      | Fluoridselenid-Oxotantalate(V)  | 224        |
| 4.1.8      | Kupfer(I)-Selten-Erd(II)-Fluoridchalkogenide  | 225        |
| <b>4.2</b> | <b>Ausblick</b>   | <b>225</b> |

---

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| <b>5</b>   | <b>Summary and Outlook</b>   | <b>227</b> |
| <b>5.1</b> | <b>Results</b>   | <b>227</b> |
| 5.1.1      | Fluoride Sulfides  | 229        |
| 5.1.2      | Oxyfluoride Sulfides of the Rare-Earth Elements                            | 231        |
| 5.1.3      | Oxyfluorides $M_5O_4F_7$ (M = Gd, Yb) with <i>Vernier</i> -Phase Structure | 232        |
| 5.1.4      | Cesium Scandium Oxide Fluoride $CsSc_6OF_{17}$                             | 233        |
| 5.1.5      | Fluoride Selenides   | 233        |
| 5.1.5.1    | Tetragonal Fluoride Selenides MFSe of the A-type                           | 233        |
| 5.1.5.2    | Trigonal Rare-Earth(III) Fluoride Selenides $M_2F_4Se$                     | 234        |
| 5.1.6      | Oxyfluoride Selenides  | 235        |
| 5.1.7      | Fluoride Selenide Oxotantalates(V)   | 236        |
| 5.1.8      | Copper(I) Rare-Earth(II) Fluoride Chalcogenides                            | 237        |
| <b>5.2</b> | <b>Prospects</b>   | <b>237</b> |
| <b>6</b>   | <b>Literatur</b>   | <b>239</b> |

---



# 1 Einleitung

Der Anwendungsbereich von Selten-Erd-Elementen und deren mittlerweile zahlreichen Verbindungen in Forschung und Technik erweitert sich seit ihrer Entdeckung laufend und wird durch ihre besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften getragen. Die Verwendung von Selten-Erd-Verbindungen als funktionelle Bestandteile in Katalysatoren ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ), ihr Einsatz als Hochtemperatursupraleiter wie in den keramischen Oxiden  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-x}$  und  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , ihr hervorragendes ferromagnetisches Verhalten, welches in hartmagnetischen Legierungen wie  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  und  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}$  auftritt, sowie ihre optischen Eigenschaften, die in Lasern (Nd:YAG), Lumineszenzfarbstoffen ( $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ ) und Röntgenphosphoren zur Anwendung kommen, zeigen hier nur einen Teil ihrer möglichen Anwendungsgebiete auf, welche die Suche nach neuen und bisher nicht untersuchten Selten-Erd-Verbindungen mit außergewöhnlichen Eigenschaften besonders spannend machen. Die nun zu Beginn dieser Arbeit stehende Frage, ob sich die Eigenschaften von optischen Leuchtstoffen oder Röntgenphosphoren auf Basis der  $\text{PbFCl}$ -Struktur [1, 2], welche entweder  $\text{M}^{2+}$ -Kationen der 4f-Elemente in reiner Halogenid-Matrix (z. B.  $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$  [3]) oder  $\text{M}^{3+}$ -Kationen in Chalkogenid-Halogeniden (z. B.  $\text{LaOBr}:\text{Ce}^{3+}$  [4]) enthalten, auch bei den isotypen Selten-Erd-Fluoridsulfiden (z. B. DyFS ist isotyp und isoelektronisch zu  $\text{DyOCl}$ ) wiederfinden lassen, greift den Wunsch nach geeigneten Vorschriften auf, welche Synthesebedingungen für eine gezielte Herstellung phasenreiner, kristalliner Proben von Selten-Erd-Fluoridsulfiden liefern. Bei eben diesen Syntheseversuchen unter Einsatz von gasdicht verschweißten, mit evakuierten Sekundärampullen aus Kieselglas ummantelten Niob- oder Tantal kapseln und Natriumchlorid als Flussmittel, wurden neben den gewünschten Fluoridsulfiden mit den Summenformeln  $\text{MFS}$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}; \text{Ce} - \text{Lu}$ ) und den gemischtvalenten Verbindungen  $\text{M}_3\text{F}_4\text{S}_2$  ( $\equiv \text{MF}_2 \cdot (\text{MFS})_2$ ) [5] ( $\text{M} = \text{Eu}, \text{Sm}$  und  $\text{Yb}$ ) Phasen erhalten, welche die gewünschten Produkte verunreinigten. Bei einem Ansatz zur Synthese von DyFS, durch Zusammenschmelzen von Dysprosium (Dy), Dysprosiumtrifluorid ( $\text{DyF}_3$ ) und Schwefel (S) unter den oben beschriebenen Synthesebedingungen, gelang es einzelne Kristalle dieser Verunreinigungen zu isolieren und mit Hilfe von Einkristallröntgenstruktur- und Mikrosonden-Untersuchungen zu charakterisieren. Es zeigte sich, dass es sich hierbei um eine Verbindung mit der Zusammensetzung  $\text{Dy}_3\text{OF}_5\text{S}$  handelt, dem ersten

bekanntes Selten-Erd-Oxidfluoridsulfid. Die Kontamination durch Sauerstoff ließ sich nachträglich zum einen auf an der Oberfläche oxidiertes Dysprosium und zum anderen auf mit Oxidfluorid (DyOF) verunreinigtes Dysprosiumtrifluorid (DyF<sub>3</sub>) zurückführen. Ferner kann durch die gezielte Zugabe von Dysprosiamsesquioxid (Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Modifizierung der Stöchiometrie Dy<sub>3</sub>OF<sub>5</sub>S nahezu phasenrein gewonnen werden. Die erhaltenen stäbchen- bis nadelförmigen Kristalle sind transparent und farblos, und lassen so den Schluss zu, dass Dysprosium als rein dreiwertiges Kation vorliegt. Die durch die Strukturlösung und die Wahl der Elementarzellgeometrie vorgegebene Zahl der Kationen-Lagen in der Elementarzelle erzwingt zum Erreichen der Ladungsneutralität die Einlagerung von Sauerstoff in Form von Oxid-Anionen. Charakteristisch für Dy<sub>3</sub>OF<sub>5</sub>S und weitere in dieser Arbeit vorgestellte Selten-Erd-Oxidfluoridchalkogenide ist, dass hierzu unterschiedliche Leichtanionenlagen zur Diskussion stehen, die sich in ihrer Koordinationszahl und in ihrer näheren Umgebung stark unterscheiden. Im Falle von Dy<sub>3</sub>OF<sub>5</sub>S liegt eine Leichtanionenposition vor, welche dreifach und nahezu planar von Dy<sup>3+</sup> koordiniert ist und die Innenwand eines hexagonalen Kanals auskleidet, wohingegen die andere Teilchenlage eine tetraedrisch koordinierte Leichtanionenposition darstellt. Der Vergleich der Koordinationen von O<sup>2-</sup> und F<sup>-</sup> in strukturell bekannten Verbindungsklassen, wie zum Beispiel in M<sub>2</sub>OF<sub>2</sub>Se [6] legt nahe, dass die trigonal koordinierte Teilchenlage ausschließlich von F<sup>-</sup> und die tetraedrisch von Selten-Erd(III)-Kationen umgebenen Leichtanionen-Positionen von O<sup>2-</sup> und F<sup>-</sup> im Verhältnis 1 : 2 besetzt sind. Die anhand der Dysprosium-Verbindung gewonnenen Erkenntnisse, in Verbindung mit der zu beobachtenden Strukturvielfalt bei den Sesquisulfiden (M<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), welche bei der Variation der Selten-Erd-Elemente bzw. unter Variation der Selten-Erd-Kationenradien auftritt, lässt vermuten, dass weitere Selten-Erd-Oxidfluoridsulfide und auch entsprechende Selenverbindungen mit veränderten Strukturtypen existieren und damit auch Variationen in der Zusammensetzung ermöglichen. Hier will die vorliegende Arbeit ihren Schwerpunkt setzen, indem sie durch die Synthese und Charakterisierung neuer quaternärer Verbindungen in den Stoffsystemen Selten-Erd-Element, Fluor, Sauerstoff und Schwefel bzw. Selen die Strukturvielfalt und die strukturellen Beziehungen aufzeigt. Daneben wird ersichtlich, mit welchen möglichen durch Sauerstoffkontamination hervorgerufenen Nebenprodukten bei der gezielten Synthese der Selten-Erd-Fluoridsulfide und -selenide zu rechnen ist.