

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

### 4.1 Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wird von einem einfachen Syntheseweg für die Selten-Erd(III)-Fluoridsulfide (MFS) im tetragonalen A-Typ, hexagonalen B-Typ und trigonalen C-Typ ausgegangen. Die Verbindungen werden bei 850°C durch eine Reaktion von Selten-Erd-Metall (M), Selten-Erd-Trifluorid ( $\text{MF}_3$ ) und elementarem Schwefel (S) in einer NaCl-Schmelze nahezu quantitativ erhalten. Neben den Selten-Erd(III)-Fluoridsulfiden MFS konnten hier die tetragonal kristallisierenden Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{M}_3\text{F}_4\text{S}_2$  für Samarium, Europium und Ytterbium erhalten werden. Aufgrund ihrer optischen Eigenschaften und aufgrund von an  $\text{Eu}_3\text{F}_4\text{S}_2$  durchgeführten temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilitäts-Messungen und temperaturabhängiger  $^{151}\text{Eu}$ -Mössbauer-Spektroskopie sind die untersuchten Verbindungen als gemischtvalent ( $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ ) zu verstehen. Ein durch Sauerstoff-Kontamination bei der Synthese von A-DyFS erstmals zufällig erhaltener hexagonaler Vertreter der Selten-Erd(III)-Oxidfluoridsulfide ( $\text{Dy}_3\text{OF}_5\text{S}$ ) lässt sich durch *gezielte* Zugabe von Sauerstoff in Form von Dysprosium-Sesquioxid ( $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ) zu  $\text{DyF}_3$  : Dy : S-Gemengen auch nahezu phasenrein erhalten. Hier gelang es, weitere Verbindungen des Formeltyps  $\text{M}_3\text{OF}_5\text{S}$  für  $\text{M} = \text{Nd}, \text{Sm}$  und  $\text{Gd} - \text{Ho}$  zu synthetisieren und röntgenographisch zu charakterisieren. Für die leichteren Selten-Erd-Elemente Lanthan bis Neodym und Samarium konnte ein neuer hexagonaler und eng verwandter Strukturtyp mit der Summenformel  $\text{M}_6\text{O}_2\text{F}_8\text{S}_3$  ( $\text{M} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$ ) erhalten werden. Dagegen zeigte sich, dass mit den Selten-Erd-Elementen mit kleineren Ionenradien (Y, Ho – Yb) bei den gewählten Reaktionsbedingungen keine hexagonalen Oxidfluoridsulfid-Strukturen erhalten werden. Hier bilden sich dagegen schichtartig aufgebaute "pseudo-tetragonale" Verbindungen mit der Zusammensetzung  $\text{M}_3\text{OF}_3\text{S}_2$  ( $\text{M} = \text{Y}, \text{Ho}$  und Tm). Dabei ist allen hier untersuchten Selten-Erd(III)-Oxidfluoridsulfiden gemein, dass eine Ausordnung der Leichtanionen Fluorid ( $\text{F}^-$ ) und Oxid ( $\text{O}^{2-}$ ) bisher nicht durch röntgenographische Beugungsmethoden eindeutig aufgezeigt werden konnte. Auch die unterschiedliche Koordination der Leichtanionen und durchgeführte MAPLE-Rechnungen geben zwar Hinweise auf bestimmte ausgeordnete

Kristallstrukturmodelle, erlauben aber keine eindeutige Festlegung in Bezug auf die realen Kristallstrukturen.

Bei Versuchen, die analogen Selenverbindungen zu erhalten, wurden zum Teil isostrukturelle Verbindungen  $M_6O_2F_8Se_3$  ( $M = La, Pr$ ) gewonnen, zum Teil konnten aber auch stöchiometrisch und strukturell sehr unterschiedliche Phasen bei den Verbindungen mit dem schwereren Schwefel-Homologen beobachtet werden. Es zeigte sich, dass durch eine formale Derivatisierung durch die Chalkogenidionen  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$  und  $Se^{2-}$  bei der Synthese eine Vielzahl neuer Verbindungen ermöglicht wird. Bei der Präparation dieser Verbindungen flossen erneut die Erfahrungen ein, welche bei der Synthese von Selten-Erd-Fluoridsulfiden vom A-MFS-Typ, die sich beim Abkühlen aus einer  $850^\circ C$  heißen Natriumchloridschmelze in kristalliner Form abscheiden, ein und konnten weitgehend zur Synthese der hier beschriebenen neuen Verbindungen MFSe ( $M = La, Pr$ ),  $M_2F_4Se$  ( $M = Pr, Nd$ ), A- $La_2OF_2Se$ ,  $M_6O_3F_8Se_3$  ( $M = La, Nd$ ) und B- $M_2OF_2Se$  ( $M = Gd, Ho$ ) genutzt werden.

Literaturstudien trugen ebenfalls dazu bei, Verbindungen zu synthetisieren, die neben einem Selten-Erd-Element Fluorid- und Chalkogenid-Anionen sowie Elemente der Übergangsmetalle enthalten. So war die quinäre Niobverbindung  $La_3NbSe_2O_4F_2$ , welche nur zufällig erhalten wurde, schon bekannt, die strukturell verwandten Tantalverbindungen  $M_3TaSe_2O_4F_2$  ( $M = La, Nd$ ) und  $La_2NbSeO_4F$  jedoch noch nicht. Ebenso konnte mit den beiden Verbindungen CuEuFS und CuSmFSe gezeigt werden, dass der von den Kupfer(I)-Erdalkalielement-Fluoridsulfiden (CuSrFS und CuBaFS) gebildete Strukturtyp von den Selten-Erd-Elementen, die in zweiwertiger Form auftreten können, in Kupfer(I)-Selten-Erd(II)-Fluoridchalkogeniden realisiert wird.

## 4.1.1 Fluoridsulfide

### 4.1.1.1 Fluoridsulfide MFS vom A-, B- und C-Typ

Durch Umsetzung der elementaren Selten-Erd-Metalle ( $M = La, Y$  bzw.  $Lu$ ) mit Schwefel und den betreffenden Trifluoriden ( $MF_3$ ) in gasdicht verschweißten Tantalampullen ( $850^\circ C$ , 7 d) werden bei molaren Verhältnissen der Edukte ( $M : S : MF_3$ ) von 2 : 3 : 1 phasenreine Fluoridsulfide der Zusammensetzung MFS erhalten. Die Zugabe äquimolarer Mengen an NaCl als Flussmittel fördert die Bildung von

plättchenförmigen, transparenten Einkristallen, die sich als unempfindlich gegenüber Hydrolyse erweisen. In der PbFCl-Struktur von A-MFS liegen die  $M^{3+}$ -Kationen in überkappt-quadratisch-antiprismatischer Koordination von vier  $F^-$ - und fünf  $S^{2-}$ -Anionen vor, die ihrerseits von vier bzw. fünf Kationen tetraedrisch ( $F^-$ ) bzw. quadratisch pyramidal ( $S^{2-}$ ) umgeben sind. Dagegen weisen die eng verwandten Strukturtypen B-MFS und C-MFS je zwei kristallographisch unterschiedliche  $M^{3+}$ -Kationen auf. In beiden Fällen ist M1 lediglich trigonal antiprismatisch von sechs  $S^{2-}$  umgeben, während M2 in Form einer hexagonalen Bipyramide (sechs  $F^-$  in der Äquatorebene, zwei  $S^{2-}$  als Apikalliganden) von insgesamt acht Anionen koordiniert wird. Die Anionen selbst liegen in trigonal planarer ( $F^-$ ) bzw. verzerrt tetraedrischer ( $S^{2-}$ ) Koordination von drei bzw. vier Kationen vor. Legt man beiden Bauprinzipien Dreier- $(\infty^2 \{((S^{2-})-(M^{3+})-(S^{2-}))\}^-)$  und Einerschichtpakete  $(\infty^2 \{(M^{3+})(F^-)_2\}^+)$  zugrunde, die parallel (001) alternierend gestapelt sind, so unterscheiden sich die B-MFS und die C-MFS Kristallstruktur lediglich in einer Stapelabfolge: Im B-Typ liegt eine **(2x2)H-**, im C-Typ dagegen eine **(3x2)R-**Struktur im Sinne der *Ramsdell'schen* Nomenklatur für Schichtstrukturen vor.

---

**A-MFS: tetragonal, P4/nmm (Nr. 129)**

	a / pm	c / pm	c / a
<b>CeFS</b>	400,13(3)	696,20(5)	1,740
<b>PrFS</b>	396,27(3)	692,73(5)	1,748
<b>NdFS</b>	393,89(3)	691,58(5)	1,756
<b>SmFS</b>	388,36(3)	687,95(5)	1,771
<b>GdFS</b>	383,45(3)	685,18(5)	1,787
<b>TbFS</b>	381,02(3)	683,86(5)	1,795
<b>DyFS</b>	378,54(2)	82,67(2)	1,803
<b>HoFS</b>	376,48(3)	681,92(5)	1,811
<b>ErFS</b>	374,61(3)	681,34(5)	1,819

---

### 4.1.1.2 Gemischtvalente Fluoridsulfide $M_3F_4S_2$

Die gemischtvalenten Selten-Erd(II,III)-Fluoridsulfide lassen sich mit Ausnahme von  $Eu_3F_4S_2$  (hier eignet sich Platin als Ampullenmaterial besser) aus Tantalampullen in Form schwarzer Einkristalle erhalten. Gemäß  $MF_2 \cdot 2 MFS$  ( $M = Sm, Eu$  und  $Yb$ ) lässt sich der Aufbau der  $M_3F_4S_2$ -Repräsentanten im Sinne einer geordneten *intergrowth*-Struktur von einem Anteil  $CaF_2$ - und zwei Anteilen  $PbFCI$ -Typ beschreiben. Temperaturabhängige magnetische Messungen anhand von  $Eu_3F_4S_2$  zeigen ein Curie-Weiss-Verhalten mit einem experimentell bestimmten magnetischen Moment von  $8,19(5) \mu_B$  pro Formeleinheit und eine Curie-Temperatur von  $0,3(2)$  K. Daneben ließ sich keine magnetische Ausordnung bis zu einer Temperatur von  $4,2$  K beobachten. Ebenfalls temperaturabhängige  $^{151}Eu$ -Mössbauer-Untersuchungen zeigen ein mit den magnetischen Messungen übereinstimmendes Verhalten, wobei auch hier bis  $4,2$  K keinerlei Hinweise auf eine Ausordnung von  $Eu^{2+}$  und  $Eu^{3+}$  gegeben werden. Aufgrund der gesammelten experimentellen Daten lassen sich  $Eu_3F_4S_2$  und möglicherweise auch die beiden anderen Selten-Erd(II,III)-Fluoridsulfide  $Sm_3F_4S_2$  und  $Yb_3F_4S_2$  als statische oder dynamische gemischtvalente Systeme bezeichnen, in denen Selten-Erd-Kationen in den Oxidationsstufen  $M^{2+}$  und  $M^{3+}$  im Verhältnis  $1 : 2$  vorliegen.

$M_3F_4S_2$ : tetragonal, I4/mmm (Nr. 139)			
	a / pm	c / pm	c / a
<b>Sm<sub>3</sub>F<sub>4</sub>S<sub>2</sub></b>	405,48(2)	1936,04(9)	4,775
<b>Eu<sub>3</sub>F<sub>4</sub>S<sub>2</sub></b>	400,34(2)	1928,17(9)	4,816
<b>Yb<sub>3</sub>F<sub>4</sub>S<sub>2</sub></b>	384,61(3)	1884,2(4)	4,899

### 4.1.2 Oxidfluoridsulfide der Selten-Erd-Elemente

In Abhängigkeit vom Kationenradius von  $M^{3+}$  sind die Verbindungen mit der Summenformel  $M_6O_2F_8S_3$  ( $M = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$ ) bei den gewählten Reaktionsbedingungen nur für die Selten-Erd(III)-Metallkationen mit größerem Radius zugänglich. Verbindungen mit der Zusammensetzung  $M_3OF_5S$  ließen sich dagegen mit  $M = \text{Nd}, \text{Sm}$  und  $\text{Gd} - \text{Ho}$ , also mittlerem  $M^{3+}$ -Radius, erhalten und über röntgenographische Einkristallstrukturuntersuchungen charakterisieren. Neben diesen beiden hexagonal kristallisierenden Verbindungsklassen, die eine enge strukturelle Verwandtschaft untereinander aufweisen, zeigt ein dritter Strukturtyp mit der Zusammensetzung  $M_3OF_3S_2$  ( $M = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Tm}$ ), welcher von den Selten-Erd-Elementen mit kleinerem Ionenradius für  $M^{3+}$  bevorzugt wird, eine *pseudo*-tetragonale Symmetrie. Hierbei muss erwähnt werden, dass allen Verbindungen der drei Kristallstruktur- und Formeltypen gemein ist, dass sie entweder farblos erscheinen oder die typische Farbe des entsprechenden  $M^{3+}$ -Kations zeigen. Ferner liegen aus Gründen der Ladungsneutralität in allen drei Verbindungstypen Leichtanionenpositionen vor, die eine Gemischtbesetzung durch Fluor (als  $F^-$ ) und Sauerstoff (als  $O^{2-}$ ) erfordern. Im Unterschied zu jenen Leichtanionenpositionen, die wohl nur durch trigonal koordiniertes Fluorid besetzt sind, verfügen alle mit Fluorid- und Oxidationen gemischtbesetzten Teilchenlagen über eine tetraedrische Koordination durch die Selten-Erd(III)-Kationen. Eine Ausordnung der Leichtanionen  $F^-$  und  $O^{2-}$  auf die zur Verfügung stehenden Teilchenlagen ist, wie in Kapitel 3.2.3.5 gezeigt wird, theoretisch durchführbar, lässt sich aus den gesammelten röntgenographischen Daten bisher jedoch nicht eindeutig festlegen.

	$M_6O_2F_8S_3$ : hexagonal, $P6_3/m$ (Nr. 176)		
	a / pm	c / pm	c / a
<b>La<sub>6</sub>O<sub>2</sub>F<sub>8</sub>S<sub>3</sub></b>	1382,34(9)	397,51(2)	0,288
<b>Ce<sub>6</sub>O<sub>2</sub>F<sub>8</sub>S<sub>3</sub></b>	1370,97(9)	392,19(2)	0,286
<b>Pr<sub>6</sub>O<sub>2</sub>F<sub>8</sub>S<sub>3</sub></b>	1363,56(9)	389,28(2)	0,286
<b>Nd<sub>6</sub>O<sub>2</sub>F<sub>8</sub>S<sub>3</sub></b>	1354,78(9)	386,43(2)	0,285
<b>Sm<sub>6</sub>O<sub>2</sub>F<sub>8</sub>S<sub>3</sub></b>	1340,23(8)	381,57(2)	0,285

<b>M<sub>3</sub>OF<sub>5</sub>S: hexagonal, P6<sub>3</sub>/m (Nr. 176)</b>			
	a / pm	c / pm	c / a
<b>Nd<sub>3</sub>OF<sub>5</sub>S</b>	960,71(6)	378,35(2)	0,394
<b>Sm<sub>3</sub>OF<sub>5</sub>S</b>	954,83(6)	374,62(2)	0,392
<b>Gd<sub>3</sub>OF<sub>5</sub>S</b>	948,65(5)	371,14(2)	0,391
<b>Tb<sub>3</sub>OF<sub>5</sub>S</b>	945,49(5)	369,51(2)	0,391
<b>Dy<sub>3</sub>OF<sub>5</sub>S</b>	942,37(5)	367,96(2)	0,391
<b>Ho<sub>3</sub>OF<sub>5</sub>S</b>	939,14(5)	366,53(2)	0,390

  

<b>M<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub>: tetragonal, I4/mmm (Nr. 139)</b>			
	a / pm	c / pm	c / a-Verhältnis
<b>Y<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub></b>	384,19(3)	1898,12(17)	4,941
<b>Ho<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub></b>	383,45(3)	1894,39(17)	4,940
<b>Tm<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub></b>	380,12(3)	1889,47(17)	4,971

  

<b>M<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub>: orthorhombisch, P222 (Nr. 16)</b>			
	a / pm	b / pm	c / pm
<b>Y<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub></b>	542,97(5)	543,68(5)	1898,12(17)
<b>Ho<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub></b>	541,83(5)	542,74(5)	1894,39(17)
<b>Tm<sub>3</sub>OF<sub>3</sub>S<sub>2</sub></b>	537,28(5)	537,86(5)	1889,47(17)

### 4.1.3 Oxidfluoride M<sub>5</sub>O<sub>4</sub>F<sub>7</sub> (M = Gd, Yb) mit *Vernier*-Phasen-Struktur

Die beiden Verbindungen wurden über Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen charakterisiert und die erhaltenen Daten im Kristallstrukturmodell in der orthorhombischen Raumgruppe Abm2 (Nr. 39) verfeinert. Die Verbindungen kristallisieren isotyp zu Y<sub>5</sub>O<sub>4</sub>F<sub>7</sub> und verfügen dabei über 3 Kationen-Lagen, die jeweils unterschiedlich koordiniert sind.

<b>M<sub>5</sub>O<sub>4</sub>F<sub>7</sub>: orthorhombisch, Abm2 (Nr. 39)</b>			
	a / pm	b / pm	c / pm
<b>Gd<sub>5</sub>O<sub>4</sub>F<sub>7</sub></b>	554,16(5)	2815,7(3)	563,24(5)
<b>Yb<sub>5</sub>O<sub>4</sub>F<sub>7</sub></b>	532,63(5)	2736,9(3)	546,58(5)

#### 4.1.4 Ein Caesium-Scandium-Oxidfluorid CsSc<sub>6</sub>OF<sub>17</sub>

CsSc<sub>6</sub>OF<sub>17</sub> wurde erstmals als Nebenprodukt bei Syntheseversuchen von ScFS in der Form farbloser, luft- und feuchtigkeitsstabiler Kristalle erhalten. Der Eintrag von Sauerstoff, für den notwendigen Ladungsausgleich, lässt sich über eine Kontamination der Edukte mit Sauerstoff erklären. Nach mehrfacher Variation des Flussmittels wurden Einkristalle von CsSc<sub>6</sub>OF<sub>17</sub> durch Auswaschen einer erstarrten CsF-Schmelze isoliert. CsSc<sub>6</sub>OF<sub>17</sub> in der hexagonalen Raumgruppe P6/mmm ergibt zwanglos eine cis-Kantenverknüpfung von sechs [ScF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-Oktaedern. Die Stapelung dieser [Sc<sub>6</sub>F<sub>30</sub>]-Baueinheiten über ihre nicht in der Verknüpfungsebene liegenden Fluorid-Anionen führt zur Ausbildung von hexagonalen, eindimensionalen Kanälen in [001]-Richtung. Im Gegensatz zu den eindimensionalen Struktureinheiten bei den hexagonalen Selten-Erd-Oxidfluoridsulfiden und -Oxidfluoridseleniden befinden sich in der Kanalstruktur Caesium-Kationen, die unter Verdopplung der Gitterkonstanten in c-Richtung auf zwei kristallographisch unterschiedlichen Positionen in statistischer Teilbesetzung vorliegen.

<b>CsSc<sub>6</sub>OF<sub>17</sub>: hexagonal, P6/mmm (Nr. 191)</b>		
a / pm	c / pm	c / a
773,64(5)	802,38(5)	1,037

#### 4.1.5 Fluoridselenide

##### 4.1.5.1 Tetragonale Fluoridselenide vom Typ A-MFSe

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Selten-Erd-Fluoridselenide MFSe (M = La, Pr) vom A-Typ (Matlockit-Struktur), die aus Alkalichlorid-Schmelzen unterhalb 1000°C hoch kristallin zugänglich sind, synthetisiert und über die

Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. In dem PbFCl analogen Strukturtyp sind die  $M^{3+}$ -Kationen in Form eines überkappten quadratischen Antiprismas von insgesamt neun Anionen (4  $F^-$  und 5  $Se^{2-}$ ) koordiniert. Dabei bilden vier  $Se^{2-}$  eine quadratische Basisfläche, die von einem weiteren  $S^{2-}$ -Anion ( $S'$ ) überkappt wird, während vier  $F^-$  die ebenfalls quadratische, aber um  $45^\circ$  dagegen verdrehte Gegenfläche aufbauen. Die Fluoridionen selbst sind von vier  $M^{3+}$  tetraedrisch koordiniert, wobei jeweils vier Kanten der einzelnen Tetraeder zu zweidimensional unendlichen Doppelschichten der Zusammensetzung  $\infty^2 [FM_{4/4}]_2^{2-}$  verknüpft sind.

<b>MFSe: tetragonal, P4/nmm (Nr. 129)</b>			
	a / pm	c / pm	c / a
<b>LaFSe</b>	413,79(3)	715,24(5)	1,729
<b>PrFSe</b>	405,31(3)	712,98(5)	1,759

#### 4.1.5.2 Trigonale Selten-Erd(III)-Fluoridselenide vom Typ $M_2F_4Se$

Bei Versuchen, die trigonalen Selten-Erd-Fluoridselenide aus kieselglasummantelten Tantalampullen unter zu Hilfenahme von Natriumchlorid als Flussmittel zu erhalten, gelang es tatsächlich, auch die Verbindungen  $M_2F_4Se$  ( $M = Ce, Pr, Nd$ ) in einkristalliner Form zu erhalten. In diesen bislang fluoridreichsten Fluoridseleniden der Selten-Erd-Metalle vom  $Ce_2F_4Se$ -Typ liegen  $[(F_2)M_4]$ -Tetraeder vor, die über drei *cis*-ständige, *nicht-coplanare* M–M-Kanten zu zweidimensionalunendlichen Doppelschichten der Zusammensetzung  $\infty^2 \{[(F_1)M_{4/4}]_2^{4+}\}$  verknüpft sind. Dieses Strukturelement findet sich auch in den Oxidseleniden der Zusammensetzung  $M_2O_2Se$  (trigonal,  $P\bar{3}m1$ ) gemäß  $\infty^2 \{[OM_{4/4}]_2^{2+}\}$  wieder. Es erfolgt also formale Substitution von  $O^{2-}$  gegen  $F^-$ . Um jedoch zwei zusätzliche Leichtanionen ( $F^-$ ) für den geforderten Ladungsausgleich in der Kristallstruktur unterzubringen, werden auch noch die trigonalen Lücken zwischen den nur über Ecken verknüpften  $[(F_1)M_4]$ -Tetraedern innerhalb von  $M^{3+}$ -Monoschichten mit  $(F_1)^-$  (CN = 3) aufgefüllt.



<b>M<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Se:</b> trigonal, R $\bar{3}$ m (Nr. 166)			
	a / pm	c / pm	c / a
<b>Pr<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Se</b>	411,96(3)	2302,8(2)	5,590
<b>Nd<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Se</b>	409,42(3)	2287,7(2)	5,588

### 4.1.6 Oxidfluoridselenide

Zwei Formeltypen an Oxidfluoridseleniden der Lanthanide mit drei unterschiedlichen Strukturtypen konnten im Verlauf dieser Arbeit realisiert werden: A-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>Se (trigonal), M<sub>6</sub>O<sub>2</sub>F<sub>8</sub>Se<sub>3</sub> (M = La, Nd) (hexagonal) und B-M<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>Se (hexagonal). Die Kristallstruktur der trigonalen Verbindung A-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>Se zeigt sowohl eine enge Verwandtschaft zum sauerstofffreien Fluoridselenid La<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Se (trigonal, R  $\bar{3}$  m) als auch zum fluoridfreien Oxidselenid La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se (trigonal, P  $\bar{3}$  m1). Dies führt soweit, dass sich die La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>Se-Struktur vom A-Typ als geordnetes Intergrowth-Arrangement aus parallel (001) gestapelten, alternierenden La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se- und La<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Se-Schichten beschreiben lässt. Im Gegensatz hierzu stehen die beiden hexagonalen Kristallstrukturtypen, die nicht schichtartig aufgebaut sind. Die Verbindungen der Zusammensetzung M<sub>6</sub>O<sub>2</sub>F<sub>8</sub>Se<sub>3</sub> (M = La, Nd) kristallisieren isotyp zu den schwefelhaltigen Selten-Erd-Oxidfluoridsulfiden M<sub>6</sub>O<sub>2</sub>F<sub>8</sub>S<sub>3</sub>. Einen engen strukturellen Bezug besitzen hierzu auch die Verbindungen M<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>Se vom B-Typ (hexagonal), mit kleineren Kationen. Hier wird unter Wegfall einer mit Fluor besetzten "Leichtanionenlage" eine geringere Koordinationszahl an den Selten-Erd-Kationen realisiert.

<b>A-M<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>Se:</b> trigonal, R $\bar{3}$ m (Nr. 166)			
	a / pm	c / pm	c / a
<b>A-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>Se</b>	418,13(3)	4478,2(4)	10,710

<b>M<sub>6</sub>O<sub>2</sub>F<sub>8</sub>Se<sub>3</sub>:</b> hexagonal, P6 <sub>3</sub> /m (Nr. 176)			
	a / pm	c / pm	c / a
<b>La<sub>6</sub>O<sub>2</sub>F<sub>8</sub>Se<sub>3</sub></b>	1394,41(9)	402,97(2)	0,289
<b>Nd<sub>6</sub>O<sub>2</sub>F<sub>8</sub>Se<sub>3</sub></b>	1372,50(9)	391,36(2)	0,285

<b>B-M<sub>2</sub>OF<sub>2</sub>Se:</b> hexagonal, P6 <sub>3</sub> /m (Nr. 176)			
	a / pm	c / pm	c / a
<b>B-Gd<sub>2</sub>OF<sub>2</sub>Se</b>	1349,24(9)	379,31(2)	0,281
<b>B-Ho<sub>2</sub>OF<sub>2</sub>Se</b>	1331,32(9)	372,13(2)	0,280

#### 4.1.7 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>

Die Verbindungen mit den Zusammensetzungen M<sub>2</sub>FSeTaO<sub>4</sub> (M = La) und M<sub>3</sub>TaO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (M = La, Nd) lassen sich durch Umsetzung des entsprechenden Metalls (M = La bzw. Nd) mit Metalltrifluorid (MF<sub>3</sub>), -sesquioxid (M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Selen (Se) und Tantaloxid (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) in den jeweiligen stöchiometrischen Mengen unter Zugabe von Natriumchlorid als Flussmittel erhalten. In den beiden verwandten Kristallstrukturen von La<sub>2</sub>FSeTaO<sub>4</sub> und M<sub>3</sub>F<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>TaO<sub>4</sub> (M = La, Nd) sind verzerrte [TaO<sub>5</sub>Se]-Oktaeder enthalten, welche über gemeinsame, *trans*-ständige Sauerstoffteilchen zu eindimensionalen Ketten entlang der b-Achse verknüpft sind. Dabei weisen sämtliche Se<sup>2-</sup>-Liganden eine isotaktische Orientierung auf. Neben dem Wegfall einer Selten-Erd-Kationen- und einer Selen-Anionen-Position trägt auch der Wegfall einer Fluorid-Lage in La<sub>2</sub>FSeTaO<sub>4</sub> zu einer Verkleinerung gegenüber den formal um eine Formeleinheit an LaFSe reicheren Verbindungen M<sub>3</sub>F<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>TaO<sub>4</sub> (M = La, Nd) bei.

<b>M<sub>2</sub>FSeTaO<sub>4</sub>:</b> orthorhombisch, Pnma (Nr. 62)			
	a / pm	b / pm	c / pm
<b>La<sub>2</sub>FSeTaO<sub>4</sub></b>	1146,51(6)	394,97(2)	1281,16(7)

<b>M<sub>3</sub>F<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>TaO<sub>4</sub>:</b> orthorhombisch, Pnma (Nr. 62)			
	a / pm	b / pm	c / pm
<b>La<sub>3</sub>F<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>TaO<sub>4</sub></b>	1132,65(6)	399,84(2)	1811,66(9)
<b>Nd<sub>3</sub>F<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>TaO<sub>4</sub></b>	1116,53(6)	393,24(2)	1742,21(9)

### 4.1.8 Kupfer(I)-Selten-Erd(II)-Fluoridchalkogenide

Die beiden Kupfer(I)-Selten-Erd(II)-Fluoridchalkogenide CuEuFS und CuSmFSe lassen sich als tetragonale Verbindungen in der Raumgruppe P4/nmm (Nr. 129) beschreiben, die analog CuBaFS im aufgefüllten PbFCl-Typ kristallisieren. Es liegt demnach eine anionische Teilstruktur gemäß  $\infty^2 \{[\text{MF}_{4/4}\text{Ch}_{4/4}]^-\}$  mit  $\text{M}^{2+}$  in quadratisch-antiprismatischer Koordination von je vier  $\text{F}^-$ - und  $\text{Ch}^{2-}$ -Anionen vor. Zum Ladungsausgleich sind  $\text{Cu}^+$ -Kationen in die Tetraederlücken zwischen den  $\text{Ch}^{2-}$ -Doppelschichten eingelagert. CuChFS lässt sich auch als Schichtstruktur auffassen, in der anionische Schichten  $\infty^2 \{[\text{CuCh}_{4/4}]\}$  mit analogen kationischen der Art  $\infty^2 \{[\text{FM}_{4/4}]^+\}$  entlang (001) alternierend gestapelt sind, die aus  $[\text{CuCh}_4]$ - bzw.  $[\text{FM}_4]$ -Tetraedern mit jeweils vier verknüpfenden Kanten bestehen.

<b>CuMFCh (Ch = S, Se): tetragonal, P4/nmm (Nr. 129)</b>			
	a / pm	c / pm	c / a
<b>CuEuFS</b>	394,74(3)	864,25(6)	2,189
<b>CuSmFS</b>	405,81(3)	881,32(7)	2,171

## 4.2 Ausblick

Die stöchiometrischen Verbindungen der Selten-Erd(III)-Fluoridsulfide (MFS) und -Selenide (MFSe,  $\text{M}_2\text{F}_4\text{S}_2$ ) sind strukturell gut charakterisiert und zum Teil wurden Lumineszenz-Untersuchungen an den dotierten Wirtsgittern durchgeführt. Daneben sind in den Stoffsystemen der Selten-Erd-Oxidfluoride sowohl stöchiometrische (MOF) als auch zahlreiche Verbindungen bekannt, die eine Phasenbreite im Sauerstoff- bzw. Fluorgehalt aufweisen ( $\text{MF}_{3-x}\text{O}_{x/2}$ ). Die in dieser Arbeit synthetisierten Selten-Erd(III)-Oxidfluoridsulfide ( $\text{M}_6\text{O}_3\text{F}_8\text{S}_2$ ,  $\text{M}_3\text{OF}_5\text{S}$  und  $\text{M}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ ) und -selenide ( $\text{M}_6\text{O}_3\text{F}_8\text{Se}_2$ , A- und B- $\text{M}_3\text{OF}_5\text{Se}$ ) bilden hier das Brückenglied zwischen beiden Stoffsystemen und sollten über ähnliche strukturelle als auch über ähnliche physikalische Eigenschaften verfügen, die es zukünftig zu untersuchen gilt.

