

3.5 Fluoridselenide der Selten-Erd-Elemente

Fluoridselenide MFSe und M₂F₄Se der Selten-Erd-Metalle [64] wurden erstmals, analog den Fluoridsulfiden, durch Reaktion von Selten-Erd-Metall-Trifluorid (MF₃) und dem entsprechenden Sesquiselenid (M₂Se₃) in mit Kieselglas ummantelten Graphittiegeln bzw. unter Verwendung von graphitierten Kieselglasampullen bei Temperaturen oberhalb von 800°C erhalten:



Im PbFCl-Typ, analog der A-MFS-Struktur (vgl. Kapitel 3.1.1) mit der Zusammensetzung MFSe, konnten bisher, mit Ausnahme von Promethium, Europium, Terbium und Scandium, die Verbindungen mit M = Ce – Nd, Sm, Gd sowie die β -Form von LaFSe dargestellt und über Röntgenpulveruntersuchungen charakterisiert werden. Gitterkonstanten und kristallographische Daten sind in Tabelle 52 zusammengestellt.

Tab. 52: Gitterkonstanten für die Fluoridselenide MFSe (tetragonal, P4/nmm) anhand von Pulverproben röntgenographisch [64] ermittelt (Punktlagen: M und S in $(2d) \frac{1}{4} \frac{1}{4} z/c$; F in $(2a): \frac{3}{4} \frac{1}{4} 0$)

MFSe	a / pm	c / pm	c / a	berechnete Dichte D _x / g cm ⁻³
β -LaFSe	414	717	1,73	6,40
CeFSe	409	715	1,75	6,61
PrFSe	405	713	1,76	6,78
NdFSe	402	712	1,77	6,99
SmFSe	397	710	1,79	7,37
GdFSe	393	708	1,80	7,75

Im Gegensatz zu den Selten-Erd-Fluoridsulfiden liegt die entsprechende Lanthan-Verbindung α -LaFSe bei Raumtemperatur in einem hexagonalen Strukturtyp vor [65], dessen Schweratom-Struktur sich vom *anti*-NiAs-Typ ableitet.

Tab. 53: Gitterkonstanten für α -LaFSe (hexagonal, $P6_3/mmc$, $Z = 2$; Punktlagen: La in $(2a)$: $1/3 \ 2/3 \ 1/4$; Se in $(2c)$: $0 \ 0 \ 0$; F in $(2a)$: $1/3 \ 2/3 \ 3/4$)

	a / pm	c / pm	c / a	berechnete Dichte $D_x / \text{g cm}^{-3}$
α -LaFSe	421,7	818,8	1,94	6,24

Tab. 54: Motive der gegenseitigen Zuordnung in α -LaFSe

	F	Se	CN
M	3 / 3	6 / 6	9
CN	3	6	

Wie das H^- -Anion in LaHSe [66] liegt hier das F^- -Anion in trigonal-planarer Koordination vor (vgl. Tab. 54). Die Fluoridselenide MFSe mit kleineren Selten-Erd-Kationen ($M = \text{Y}; \text{Er} - \text{Lu}$) kristallisieren isotyp zum hexagonalen B-YFS (vgl. Kapitel 3.1.2.1) und werden als 2H-Polytype bezeichnet. Gitterkonstanten und kristallographische Daten sind in Tabelle 55 zusammengestellt. Auch hier findet sich wie im 3R-Strukturtyp trigonal-planar koordiniertes F^- (vgl. Tab. 56 und 58).

Tab. 55: Gitterkonstanten für MFSe (2H-Polytype) anhand von Pulverproben röntgenographisch [67] ermittelt (hexagonal, $P6_3/mmc$, $Z = 4$; Punktlagen: M1 in (2a): $0\ 0\ \frac{1}{4}$; M2 in (2c): $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{4}$; Se in (4f): $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ z/c$ ($\approx 0,085$); F1 in (2b): $0\ 0\ \frac{1}{4}$; F2 in (2d): $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{3}{4}$)

2H-MFSe	a / pm	c / pm	c / a
Er	407,2	1760	4,32
Tm	405,5	1752	4,32
Yb	404,5	1744	4,31
Lu	402,7	1736	4,31

Tab. 56: Motive der gegenseitigen Zuordnung in der 2H-MFSe-Struktur

	F1	F2	Se	CN
M1	0 / 0	0 / 0	6 / 3	6
M2	3 / 3	3 / 3	2 / 1	8
CN	3	3	4	

Mit annähernd den gleichen Elementen ($M = Y$; Ho – Lu) sind jedoch auch 3R-Polytype bekannt, die isotyp zu C-LuFS (vgl. Kapitel 3.1.2.2) kristallisieren. Neben den bisher beschriebenen Selten-Erd-Fluoridseleniden, die Isotypie zu den in Kapitel 3.1 vorgestellten Selten-Erd-Fluoridsulfiden aufweisen, werden in der Literatur für einige MFSe-Phasen weitere Polytype diskutiert, die mit 2O, 4M, 6O, 6M, 10M, 12M, 14O, 14M und 16O (O: orthorhombisch; M: monoklin) bezeichnet sind. Tabelle 59 gibt einen Überblick anhand der betreffenden YFSe-Beispiele, die sich jedoch durch Röntgenstrukturanalysen fast ausschließlich als O^{2-} -kontaminierte Verbindungen der ungefähren Zusammensetzung $YF_{(1-2x)}O_xSe$ herausgestellt haben.

Tab. 57: Gitterkonstanten für MFSe (3R-Polytype) anhand von Pulverproben röntgenographisch [67] ermittelt (trigonal, $R\bar{3}m$, $Z = 6$; Punktlagen: M1 in $(3a)$: $0\ 0\ 0$; M2 in $(3b)$: $0\ 0\ \frac{1}{2}$; Se und F in $(6c)$: $0\ 0\ z/c$)

3R-MFSe	a / pm	c / pm	c / a
Y	409,7	2656	6,48
Ho	408,9	2650	6,48
Er	407,3	2639	6,48
Tm	405,5	2628	6,48
Yb	404,5	2616	6,47
Lu	402,7	2605	6,47

Tab. 58: Motive der gegenseitigen Zuordnung in 3R-MFSe-Struktur

	F	Se	CN
M1	0 / 0	6 / 3	6
M2	6 / 3	2 / 1	8
CN	3	4	

Versuche, das zuerst anhand der Selten-Erd-Fluoridsulfide MFS mit PbFCl-Struktur entwickelte Syntheseverfahren auf die analogen selenhaltigen Verbindungen zu übertragen, lieferten die im folgenden Kapitel beschriebenen isotypen Verbindungen MFSe ($M = \text{La, Pr}$). Daneben konnten durch Veränderung der Stöchiometrie die trigonalen Verbindungen der Zusammensetzung $M_2F_4\text{Se}$ ($M = \text{La, Pr, Nd}$) in einkristalliner Form gewonnen und über Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen charakterisiert werden. Die gesammelten Daten sind in Kapitel 3.4.2 angegeben.

Tab. 59: Kristallographische Daten zu den "MFSe"-Polytypen $\text{MF}_{(1-2x)}\text{O}_x\text{Se}$ -Phasen [68]

Polytyp	a / pm	b / pm	c / pm	γ / grd	Raumgruppe
2O-YFSe	991,2(4)	631,4(2)	408,0(1)	90	Pnam
4M-YFSe	996,2(4)	1300,1(5)	410,6(1)	104,92(3)	P112 ₁ /m
6O-YFSe	997,4(3)	1880,5(5)	411,9(1)	90	Pnam
6M-YFSe	993,4(4)	1919,4(8)	409,9(1)	99,98(3)	P112 ₁ /m
8M-YFSe	993,5(3)	2542,0(1)	409,4(2)	97,50(2)	P112 ₁ /m
10M-YFSe	992,6(2)	3172,8(9)	409,5(2)	96,00(2)	P112 ₁ /m
12M-YFSe	991,8(5)	3784(2)	408,8(1)	92,42(3)	P112 ₁ /m
14O-YFSe	993,9(7)	4414(5)	409,7(2)	90	Pnam
14M-YFSe	–	–	–	–	–
16O-YFSe	–	–	–	–	–

3.5.1 Tetragonale Selten-Erd(III)-Fluoridselenide MFSe

3.5.1.1 Vorbemerkungen

Selten-Erd(III)-Fluoridselenide der Zusammensetzung MFSe mit tetragonaler Kristallstruktur, welche isotyp zu den Selten-Erd(III)-Fluoridsulfiden mit PbFCI-Struktur kristallisieren, sind bisher nur von den leichteren Lanthaniden (M = La – Nd, Gd) bekannt und anhand von Röntgenpulveruntersuchungen charakterisiert. Bei Versuchen, das bei den Selten-Erd(III)-Fluoridsulfiden MFS erfolgreich angewandte Syntheseverfahren auf die entsprechenden Selten-Erd(III)-Fluoridselenide zu übertragen, gelang nun die Präparation von zwei Verbindungen (mit M = La und Pr) im PbFCI-Typ sowie die röntgenographische Charakterisierung dieser anhand von Einkristallen. In den folgenden beiden Kapiteln werden die Synthesebedingungen und der kristallographische Strukturaufbau genauer beschrieben.

3.5.1.2 Synthese der Fluoridselenide MFSe (M = La, Pr)

In Analogie zu den Synthesebedingungen der Selten-Erd-Fluoridsulfide lassen sich die Selten-Erd-Fluoridselenide MFSe (M = La, Pr) auf die gleiche Weise erhalten. Hierzu wird bei der Präparation das entsprechende Lanthanid-Metall (M = La, Pr) mit dem entsprechenden Trifluorid (MF₃) und Selen (Se) in geeigneten stöchiometrischen Mengen (molares Verhältnis: 2 : 1 : 3) in kieselglasummantelten, gasdicht verschweißten Niob- oder Tantal kapseln bei einer Reaktionstemperatur von 850°C innerhalb weniger Tage quantitativ umgesetzt.



Die Zugabe zumindest äquimolarer Mengen an Natriumchlorid (NaCl: Merck; *suprapur*) als Flussmittel fördert die Bildung von hochkristallinen Produkten und sorgt durch Mobilisierung für eine schnelle und vollständige Umsetzung der Edukte. Die lanthan- und praseodymhaltigen Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsunempfindlich und besitzen eine grüne Farbe.

3.5.1.3 Strukturbeschreibung von MFSe (M = La, Pr)

Die Fluoridselenide MFSe (M = La, Pr) der Lanthanide kristallisieren tetragonal in der Raumgruppe P4/nmm (Nr. 129) mit einer PbFCl-analogen Struktur (A-MFS, vgl. Kapitel 3.1.1). M³⁺ und Se²⁻ besetzen die Punktlage 2c (¼, ¼, z/c) mit der Lagesymmetrie 4mm (vgl. Abb. 13 und Tab. 6 bezüglich der freien Parameter z/c(M) und z/c(S)), F⁻ die spezielle Lage 2a (¾, ¼, 0) mit der Punktsymmetrie $\bar{4}m2$. Das M³⁺-Kation ist als überkapptes quadratisches Antiprisma von insgesamt neun Anionen (4 F⁻ und 5 Se²⁻) koordiniert. Dabei bilden vier Se²⁻ eine quadratische Basisfläche (d(M–Se): 308 pm (La), 302 pm (Pr)), die in größerem Abstand (d(M–Se'): 310 pm (La), 306 pm (Pr)) von einem weiteren Se²⁻-Anion (Se') überkappt wird, während vier F⁻ die ebenfalls quadratische, aber um 45° dagegen verdrehte Gegenfläche aufbauen (d(M–F): 258 pm (La), 256 pm (Pr)). Die Fluoridionen selbst sind von vier M³⁺ tetraedrisch koordiniert (Abb. 13, *links*), wobei jeweils vier Kanten der einzelnen Tetraeder zu zweidimensional unendlichen Doppelschichten der Zusammensetzung $\infty [FM_{4/4}]^{2-}$ verknüpft sind. Entsprechend der tetragonalen Symmetrie der PbFCl-Struktur bleiben lediglich zwei

(*trans*-ständige) Kanten eines $[FM_4]$ -Tetraeders, die durch $\bar{4}$ -Symmetrie ineinander zu überführen sind, von der Verknüpfung ausgeschlossen. Die für die Selten-Erd(III)-Fluoridsulfide vom A-Typ erarbeiteten Strukturbeschreibungen lassen sich auf die hier vorgestellten Fluoridselenide mit PbFCl-Struktur übertragen. Ein Vergleich der Teilchenabstände zeigt deutlich den Einfluss der unterschiedlichen Chalkogenidionen (S^{2-} bzw. Se^{2-}) auf die Gitterkonstanten (LaFSe: $a = 413,8$ pm, $c = 715,2$ pm; LaFS: $a = 404,4$ pm, $c = 700,4$ / PrFSe: $a = 405,3$ pm, $c = 713,0$ pm; PrFS: $a = 396,3$ pm, $c = 692,7$). Dabei sind die $F^- - M^{3+}$ -Abstände ($d_{LaFS}(F-La) = 258,5$ pm, $d_{LaFSe}(F-La) = 258,4$ pm und $d_{PrFS}(F-Pr) = 254,4$ pm, $d_{PrFSe}(F-Pr) = 255,5$ pm) recht ähnlich, so dass allein die $Ch^{2-} - M^{3+}$ -Abstände ($d_{LaFS}(S-La) = 297,9$ pm (4 \times) bzw. 294,4 pm (1 \times), $d_{LaFSe}(Se-La) = 307,8$ pm (4 \times) bzw. 309,9 pm (1 \times) und $d_{PrFS}(S-Pr) = 292,3$ pm (4 \times) bzw. 290,5 pm (1 \times), $d_{PrFSe}(Se-Pr) = 302,2$ pm (4 \times) bzw. 305,9 pm (1 \times)) den Übergang vom leichteren (S) zum schwereren Chalkogen-Homologen (Se) adäquat reflektieren. Neben der Aufweitung der Selten-Erd-Chalkogenid-Abstände ist erwartungsgemäß auch eine erhöhte berechnete Dichte der Selen- im Vergleich zu den Schwefelverbindungen festzustellen ($D_x(LaFSe) = 6,424$ g/cm³, $D_x(LaFS) = 5,508$ g/cm³; $D_x(PrFSe) = 6,773$ g/cm³, ($D_x(PrFS) = 5,696$ g/cm³).

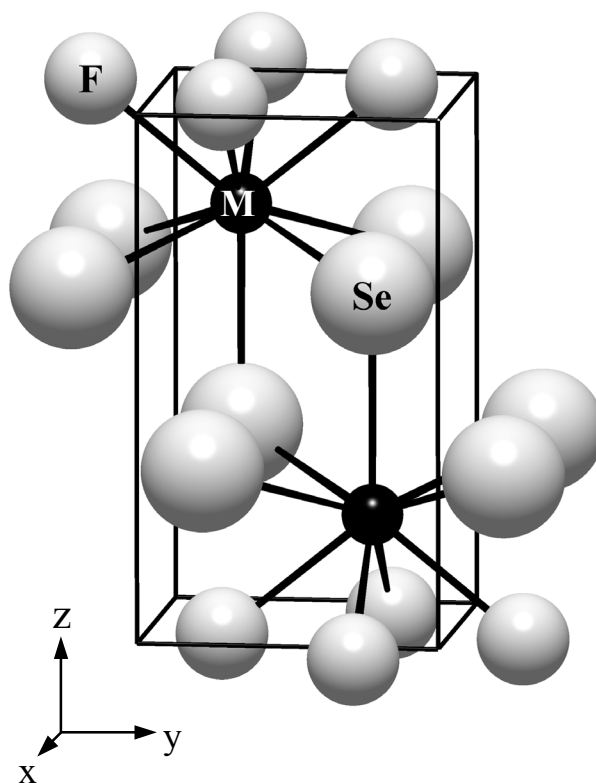


Abb. 70: A-MFSe (PbFCl-Strukturtyp): Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur

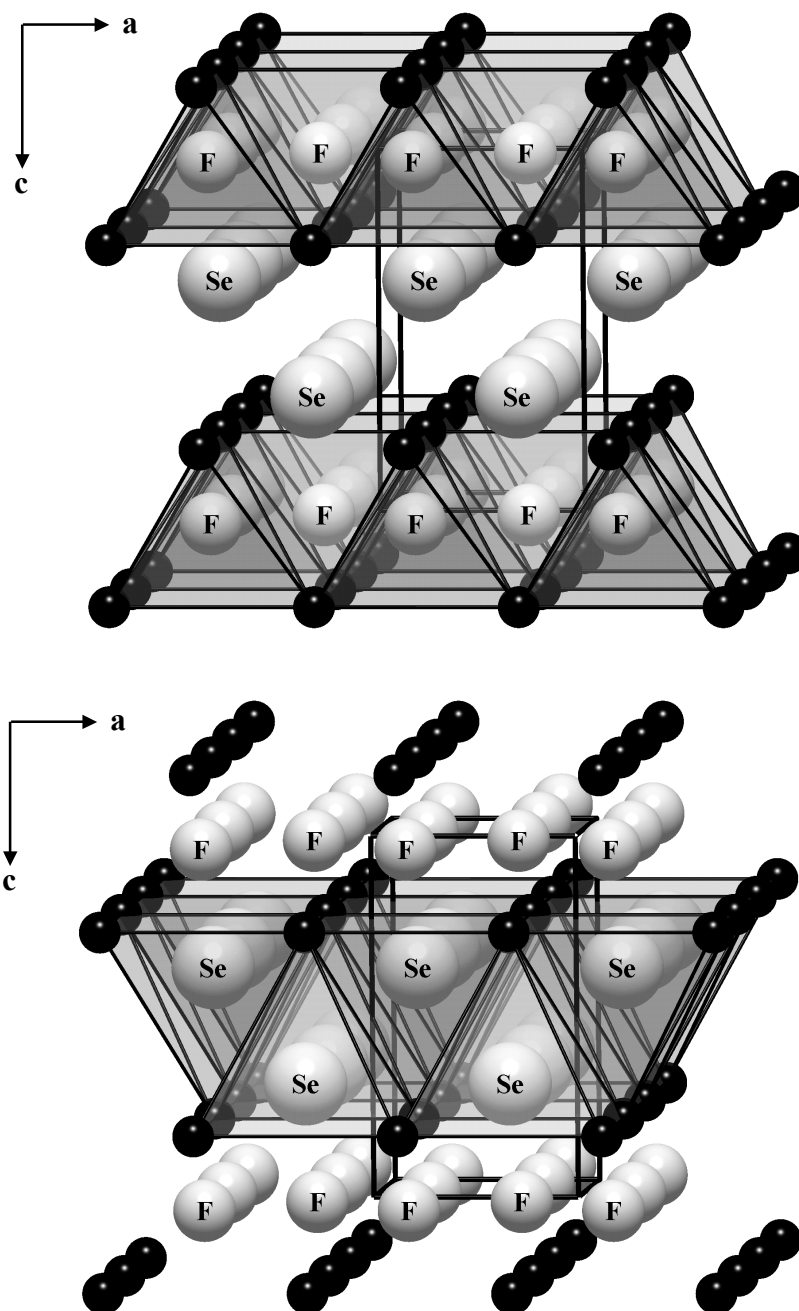


Abb. 71: A-MFSe (PbFCl-Strukturtyp): Zweidimensionalunendliche Schichten der Zusammensetzung $\infty^2\{[FM_{4/4}]_2^{4+}\}$, aufgebaut aus über je vier Kanten miteinander verknüpften, F^- -zentrierten $[(M^{3+})_4]$ -Tetraedern (*oben*); Zweidimensionalunendliche Schichten der Zusammensetzung $\infty^2\{[Se(M_{5/5})]_2^{2+}\}$, aufgebaut aus über je vier Kanten miteinander verknüpften, Se^{2-} -zentrierten, quadratischen $[(M^{3+})_5]$ -Pyramiden (*unten*)

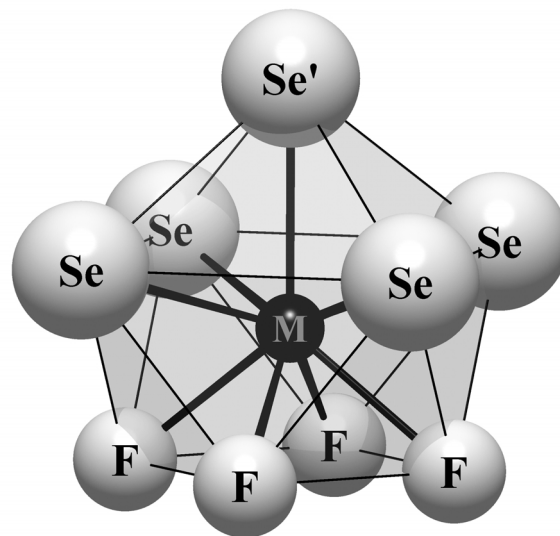


Abb. 72: A-MFSe (PbFCl-Strukturtyp): Koordinationspolyeder $[MF_4Se_5]$ um M^{3+}

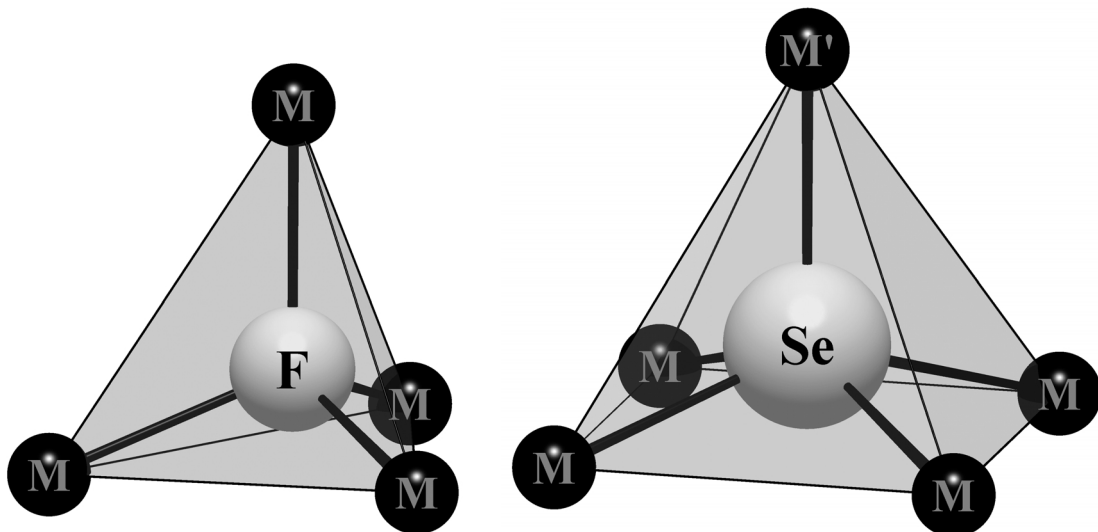


Abb. 73: A-MFSe (PbFCl-Strukturtyp): Koordinationspolyeder $[FM_4]$ um F^- (links) und $[SeM_5]$ um Se^{2-} (rechts)

3.5.1.4 Strukturdaten für die Fluoridselenide MFSe (M = La, Pr)

Tab. 60: Kristallographische Daten für die Fluoridselenide MFSe (M = La, Pr) und deren Bestimmung

Kristallographische Daten	LaFSe	PrFSe
Kristallsystem:	tetragonal	
Raumgruppe:	P4/nmm (Nr. 129)	
Gitterkonstanten (a / pm):	413,79(3)	405,31(3)
(c / pm):	715,24(5)	712,98(5)
Zahl der Formeleinheiten (Z):	2	
berechnete Dichte (D_x / g cm ⁻³):	6,424	6,773
molares Volumen (V_m / cm ³ mol ⁻¹):	36,875	35,267
Messparameter		
Messgerät:	Einkristalldiffraktometer IPDS	
verwendete Strahlung:	Mo-K α (Graphitmonochromator; $\lambda = 71,07$ pm)	
F(000):	200	204
Messbereich:	-6 $\leq h \leq 6$ -6 $\leq k \leq 6$ -10 $\leq l \leq 10$	-6 $\leq h \leq 6$ -6 $\leq k \leq 6$ -10 $\leq l \leq 10$
Messgrenze ($2\Theta_{\max}$ / grd):	65,79	65,71
Absorptionskoeffizient (μ / mm ⁻¹):	31,95	35,96
Datenreduktion		
gemessene Reflexe:	1738	2078
davon symmetrieunabhängig:	163	159
Absorptionskorrektur:	Programm X-SHAPE [11]	
R_{int} ; R_{σ} :	0,048; 0,019	0,049; 0,012
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$:	136	157
Strukturverfeinerung		
Strukturlösung und -verfeinerung:	Programmpaket SHELX-97 [13]	
R_1 (mit 4σ -Schranke):	0,016 (0,011)	0,012 (0,012)
w R_2	0,017	0,018
Goof:	1,082	1,190
Extinktion (g / 10 ⁻³):	303(6)	309(8)
Elektronendichten:	max.: 0,76	1,25
($\rho(e^-)$ in 10 ⁻⁶ pm ⁻³)	min.: -0,89	-1,36

Tab. 61: Lageparameter für die Fluoridselenide MFSe (M = La, Pr)

Atom	Lage	x / a	y / b	z / c
LaFSe				
La	(2c)	1/4	1/4	0,21648(6)
F	(2a)	3/4	1/4	0
Se	(2c)	1/4	1/4	0,64979(8)
PrFSe				
Pr	(2c)	1/4	1/4	0,21827(5)
F	(2a)	3/4	1/4	0
Se	(2c)	1/4	1/4	0,64736(8)

Tab. 62: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter (U_{ij} / pm^2) für die Fluoridselenide MFSe (M = La, Pr)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
LaFSe						
La	89(1)	U_{11}	128(2)	0	0	0
F	173(11)	U_{11}	82(15)	0	0	0
Se	93(2)	U_{11}	118(3)	0	0	0
PrFSe						
Pr	92(1)	U_{11}	192(2)	0	0	0
F	151(9)	U_{11}	193(14)	0	0	0
Se	94(2)	U_{11}	188(3)	0	0	0

Tab. 63: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) und Winkel (φ /grd) für die Fluoridselenide MFSe (M = La, Pr)

Abstände		M = La d / pm	M = Pr d / pm
M – F	(4×)	258,4	255,5
M – Se	(4×)	307,8	302,2
M – Se'	(1×)	309,9	305,9
M – M	(4×)	413,8	405,3
M – M'	(4×)	426,0	423,1

Winkel		φ / grd	φ / grd
M – F – M	(2×)	106,4	105,0
M – F – M'	(4×)	111,0	111,8
M – Se – M	(4×)	84,5	84,2
M – Se – M'	(4×)	108,1	108,5
M – Se – M''	(2×)	143,8	143,0

Tab. 64: Motive der gegenseitigen Zuordnung in den Fluoridseleniden MFSe vom A-Typ

	F	Se	CN
M	4 / 4	5 / 5	9
CN	4	5	

3.5.2 Trigonale Selten-Erd(III)-Fluoridselenide M_2F_4Se

3.5.2.1 Vorbemerkungen

Die Verbindungen mit der Zusammensetzung M_2F_4Se ($M = La - Nd$) [64] wurden bisher ebenfalls stets durch Zusammenschmelzen von Selten-Erd-Sesquiseleniden M_2Se_3 und Trifluoriden MF_3 bei Temperaturen oberhalb $1000^\circ C$ in mit Kieselglas ummantelten Graphittiegeln erhalten. Bei Versuchen, die 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. Die Synthesebedingungen, die Kristallstrukturbeschreibung und die gesammelten röntgenographischen Daten werden im Folgenden angegeben.

3.5.2.2 Synthese der Fluoridselenide M_2F_4Se ($M = La - Nd$)

Anders als bei den Selten-Erd-Metall-Fluoridsulfiden lassen sich bei den -seleniden auch fluoridreichere Verbindungen mit der Summenformel M_2F_4Se ($MFSe \cdot MF_3$; $M = La - Nd$) durch Umsetzung des entsprechenden Selten-Erd-Metalls (M) mit Metalltrifluorid (MF_3) und Selen (Se) innerhalb 7 d bei $850^\circ C$ bevorzugt aus einer Natriumchloridschmelze erhalten:



Als Reaktionsbehälter werden evakuierte, gasdicht verschweißte und mit Kieselglas ummantelte Tantal- bzw. Niobampullen verwendet. Nach dem Abkühlen der Ampullen lassen sich die luft- und wasserbeständigen Verbindungen durch Waschen mit Wasser vom anhaftenden Natriumchlorid befreien. Die erhaltenen, nahezu farblosen (La_2F_4Se), gelben (Ce_2F_4Se) bis schwach grünlich (Pr_2F_4Se) bzw. bläulich (Nd_2F_4Se) erscheinenden Produkte zeigen einen plättchenförmigen Habitus mit drei- oder sechseckiger Grundfläche. Je ein Kristall guter Qualität wurde pro Verbindung (Pr_2F_4Se und Nd_2F_4Se) ausgewählt und auf dem IPDS vermessen. Die gesammelten Daten und die Ergebnisse der Strukturbestimmungen sind in den Tabellen 65 bis 69 für beide Verbindungen zusammengefasst.

3.5.2.3 Strukturbeschreibung der trigonalen Fluoridselenide M_2F_4Se

In diesen bislang fluoridreichsten Fluoridseleniden der Selten-Erd-Metalle vom Ce_2F_4Se -Typ [69] liegen $[(F2)M_4]$ -Tetraeder vor, die über drei *cis*-ständige, *nicht*-coplanare M–M-Kanten zu zweidimensionalunendlichen Doppelschichten der Zusammensetzung $\infty \{[(F1)M_{4/4}]_2^{4+}\}$ verknüpft sind. Dieses Strukturelement findet sich auch in den Oxidseleniden der Zusammensetzung M_2O_2Se (trigonal, $P\bar{3}m1$) [70] gemäß $\infty \{[OM_{4/4}]_2^{2+}\}$ 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 $[(F1)M_4]$ -Tetraedern innerhalb von M^{3+} -Monoschichten mit $(F1)^-$ (CN = 3) aufgefüllt. Abbildung 74 zeigt die alternierende Stapelung dieser aufgefüllten Doppelschichten mit dichtest gepackten Monoschichten aus Se^{2-} , die für den Ladungsausgleich und die dreidimensionale Vernetzung sorgen. Se^{2-} selbst liegt hier, wie auch in den Oxidseleniden M_2O_2Se , in einer trigonal, antiprismatischen (oktaedrischen) M^{3+} -Koordination vor. Der direkte Vergleich der Bindungs- und Koordinationsverhältnisse in $PrFSe$ und Pr_2F_4Se lässt eine deutliche Verkürzung der durchschnittlichen Pr–Se-Bindungslängen in $PrFSe$ (Pr–Se: 303 pm) gegenüber 316 pm in Pr_2F_4Se erkennen, wohingegen die durchschnittlichen Pr–F-Bindungslängen (Pr–F: 256 pm in $PrFSe$) gegenüber 249 pm in Pr_2F_4Se im Vergleich verlängert erscheinen. Dabei ist natürlich bei Pr_2F_4Se zwischen trigonalplanar (F1: $d(F1-Pr) = 229$ pm, CN = 3) und tetraedrisch koordinierten (F2: $\bar{d}(F2-Pr) = 257$ pm, CN = 4) Fluorid-Anionen zu unterscheiden. Verallgemeinernd lässt sich für die hier beschriebenen Verbindungen sagen, dass die Kationen-Anionen-Abstände in umso verkürzterer Form vorliegen, je mehr Anionen der jeweiligen Sorte am Strukturaufbau beteiligt sind.

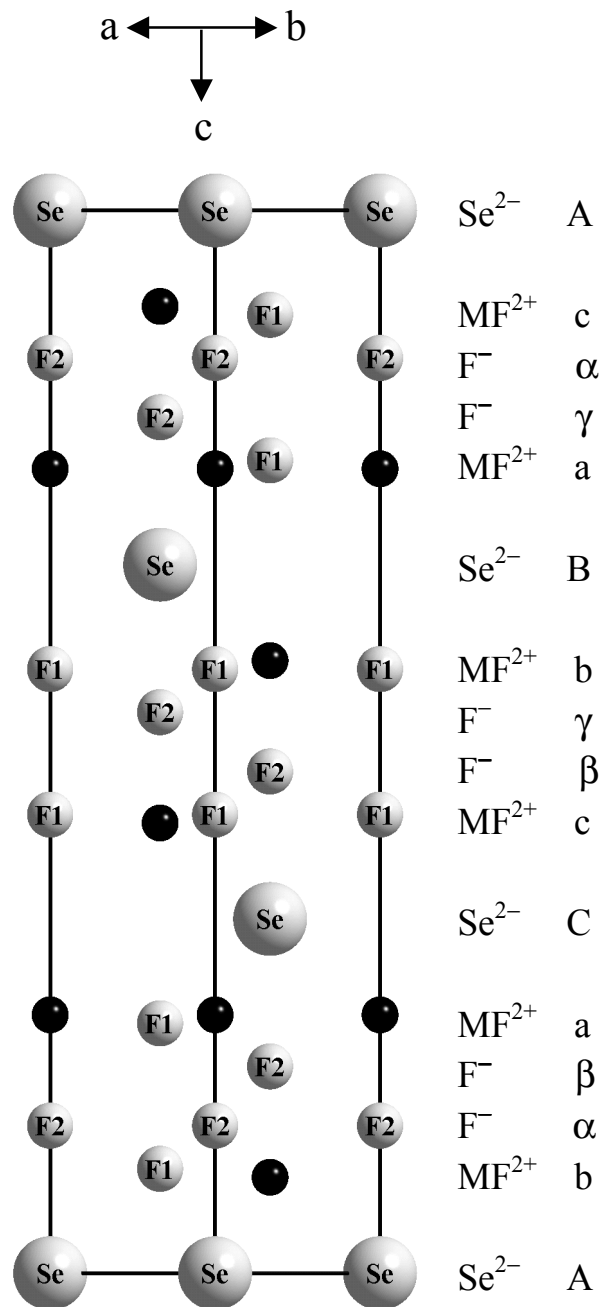


Abb. 74: $\text{M}_2\text{F}_4\text{Se}$ ($\text{M} = \text{La} - \text{Nd}$): Blick auf die Elementarzelle in $[110]$ -Richtung. Die M^{3+} -Kationen bilden eine kubischdichteste Packung aus, in der schichtweise alternierend einmal die Oktaederlücken (A, B, C) mit Se^{2-} und einmal die Tetraederlücken (α , β , γ) mit $(\text{F}2)^-$ gefüllt sind. $(\text{F}1)^-$ besetzt die trigonalplanaren Lücken innerhalb der M^{3+} - Monoschichten

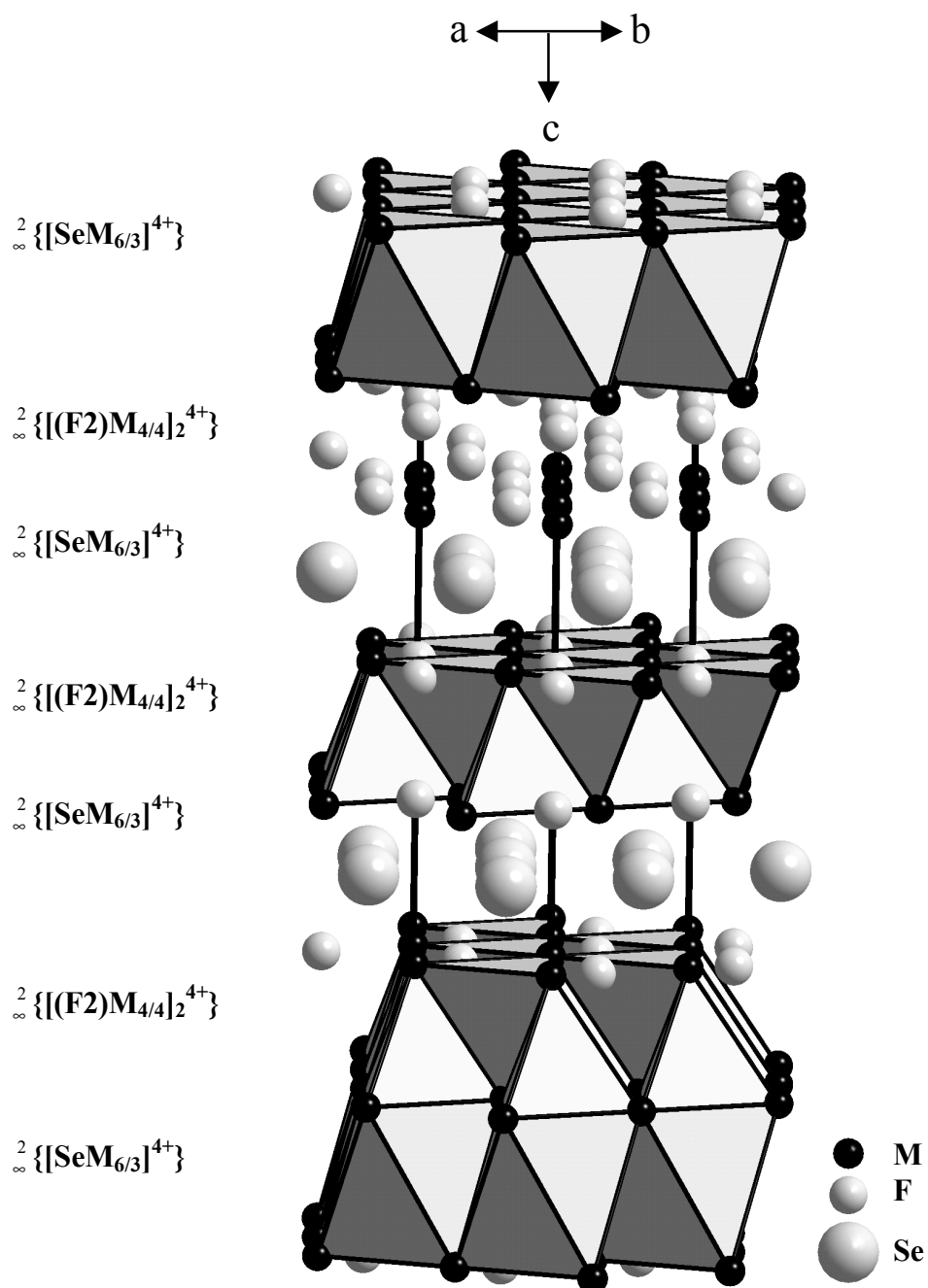


Abb. 75: $\text{M}_2\text{F}_4\text{Se}$ ($\text{M} = \text{La} - \text{Nd}$): Blick auf die Elementarzelle in $[110]$ -Richtung unter Hervorhebung von $[\text{SeM}_6]$ -Oktaedern und $[(\text{F}2)\text{M}_4]$ -Tetraedern

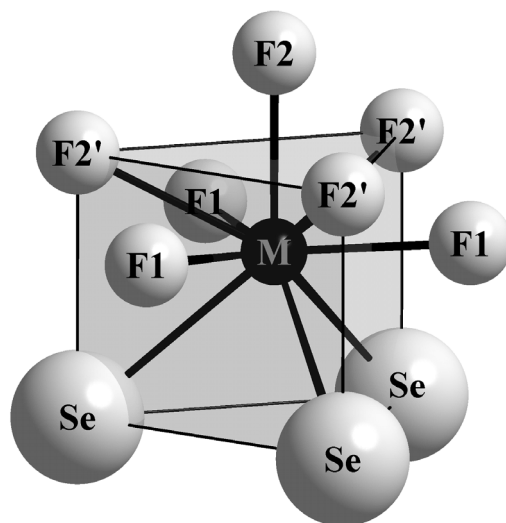


Abb. 76: M_2F_4Se : Kationenkoordinationspolyeder $[M(F1)_3(F2)_4Se_3]$ um M^{3+} in Form eines vierfach überkappten trigonalen Prismas

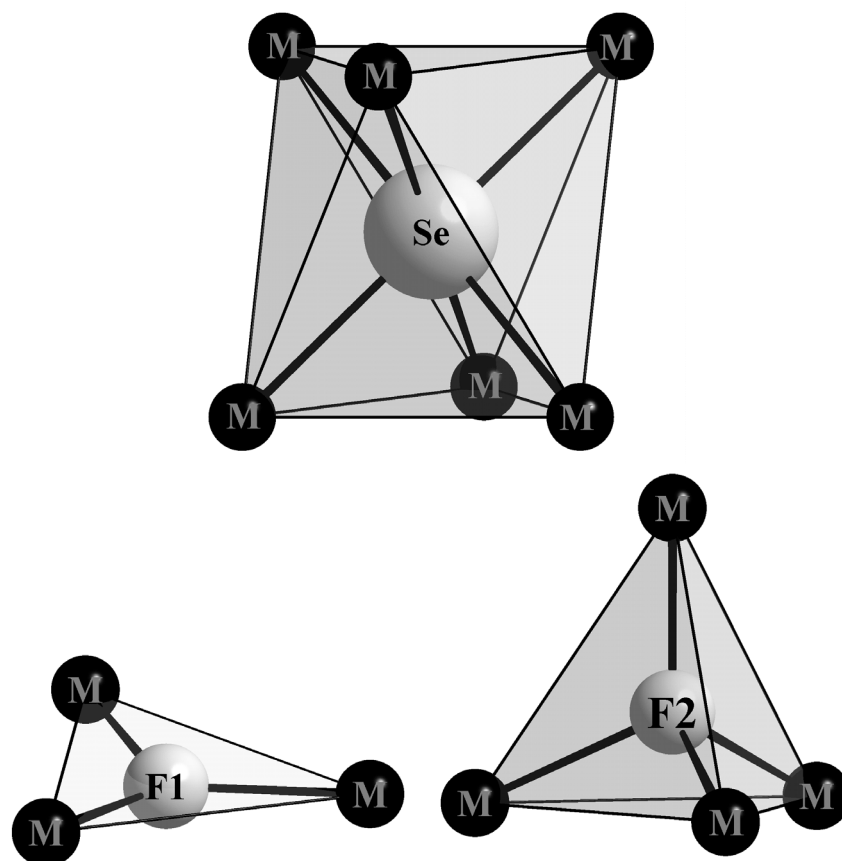


Abb. 77: M_2F_4Se : Anionenkoordinationspolyeder $[SeM_6]$ (Oktaeder) um Se^{2-} , $[(F1)M_3]$ (Dreieck) um $(F1)^-$ und $[(F2)M_4]$ (Tetraeder) um $(F2)^-$

3.5.2.4 Strukturdaten für die Fluoridselenide M_2F_4Se ($M = Ce, Pr, Nd$)

Tab. 65: Kristallographische Daten für die Fluoridselenide M_2F_4Se
($M = Ce^a$, Pr, Nd) und deren Bestimmung

Kristallographische Daten	$Ce_2F_4Se^a$	Pr_2F_4Se	Nd_2F_4Se
Kristallsystem:		trigonal	
Raumgruppe:		$R\bar{3}m$ (Nr. 166)	
Gitterkonstanten (a / pm):	414,4(2)	411,96(3)	409,42(3)
(c / pm):	2309(3)	2302,8(2)	2287,7(2)
Zahl der Formeleinheiten (Z):		3	
berechnete Dichte ($D_x / g\ cm^{-3}$):	6,31	6,429	6,652
molares Volumen ($V_m / cm^3\ mol^{-1}$):	68,931	67,939	66,664
Messparameter (für Pr_2F_4Se und Nd_2F_4Se)			
Messgerät:		Einkristalldiffraktometer IPDS	
verwendete Strahlung:		Mo-K α (Graphitmonochromator; $\lambda = 71,07\ pm$)	
F(000):		564	570
Messbereich:		$-6 \leq h \leq 6$	$-6 \leq h \leq 6$
		$-6 \leq k \leq 6$	$-6 \leq k \leq 6$
		$-34 \leq l \leq 34$	$-34 \leq l \leq 34$
Messgrenze ($2\Theta_{max} / \text{grad}$):		65,54	65,63
Absorptionskoeffizient (μ / mm^{-1}):		29,35	31,36
Datenreduktion			
gemessene Reflexe:		1639	1623
davon symmetrieunabhängig:		191	194
Absorptionskorrektur:		Programm X-SHAPE [11]	
R_{int} ; R_σ :		0,063; 0,022	0,038; 0,013
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$:		184	190
Strukturverfeinerung			
Strukturlösung und -verfeinerung:		Programmpaket SHELX-97 [13]	
R_1 (mit 4σ -Schranke):		0,022 (0,021)	0,018 (0,018)
wR_2 :		0,046	0,048
GooF:		1,217	1,109
Extinktion ($g / 10^{-4}$):		133(8)	91(7)
Elektronendichten:	max.:	1,58	0,94
($\rho(e^-) 10^{-6}\ pm^{-3}$)	min.:	-2,71	-1,43

^{a)} Literaturdaten aus [69].

Tab. 66: Lageparameter für die Fluoridselenide M_2F_4Se ($M = Ce^a$, Pr, Nd)

Atom	Lage	x / a	y / b	z / c
Ce₂F₄Se^{a)}				
Ce	(6c)	0	0	0,2436(8)
F1	(6c)	0	0	0,4305(9)
F2	(6c)	0	0	0,1384(8)
Se	(3a)	0	0	0
Pr₂F₄Se				
Pr	(6c)	0	0	0,24307(2)
F1	(6c)	0	0	0,4316(3)
F2	(6c)	0	0	0,1386(3)
Se	(3a)	0	0	0
Nd₂F₄Se				
Nd	(6c)	0	0	0,24301(2)
F1	(6c)	0	0	0,4314(3)
F2	(6c)	0	0	0,1388(3)
Se	(3a)	0	0	0

^{a)} Literaturdaten aus [69].

Tab. 67: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (U_{ij} / pm^2) für die Fluoridselenide M_2F_4Se ($M = \text{Pr, Nd}$)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr₂F₄Se						
Pr	61(2)	U_{11}	124(3)	0	0	$\frac{1}{2} U_{11}$
F1	80(13)	U_{11}	210(24)	0	0	$\frac{1}{2} U_{11}$
F2	144(16)	U_{11}	140(21)	0	0	$\frac{1}{2} U_{11}$
Se	100(4)	U_{11}	108(5)	0	0	$\frac{1}{2} U_{11}$
Nd₂F₄Se						
Nd	95(2)	U_{11}	111(3)	0	0	$\frac{1}{2} U_{11}$
F1	92(10)	U_{11}	230(22)	0	0	$\frac{1}{2} U_{11}$
F2	147(12)	U_{11}	140(18)	0	0	$\frac{1}{2} U_{11}$
Se	119(3)	U_{11}	106(4)	0	0	$\frac{1}{2} U_{11}$

Tab. 68: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) und Winkel (\angle /grd) in den Fluoridseleniden M_2F_4Se (M = Ce^{a)}, Pr, Nd)

Abstände		$Ce_2F_4Se^a)$	Pr_2F_4Se	Nd_2F_4Se
		d / pm	d / pm	d / pm
M – F1	(3×)	239,9	238,6	237,0
M – F2	(1×)	242,9	240,6	238,4
M – F2'	(3×)	264,3	262,6	261,1
M – Se	(3×)	316,5	315,9	314,0
M – M	(6×)	414,4	412,0	409,4
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
Winkel		\angle / grd	\angle / grd	\angle / grd
M – F1 – M	(3×)	119,5	119,4	119,5
M – F2 – M	(3×)	103,2	103,3	103,3
M – F2 – M'	(3×)	115,2	115,1	115,1
M – Se – M	(6×)	81,8	81,4	81,4
M – Se – M'	(6×)	98,2	98,6	98,6
M – Se – M''	(3×)	180,0	180,0	180,0

^{a)} Literaturdaten aus [69].

Tab. 69: Motive der gegenseitigen Zuordnung in der M_2F_4Se -Struktur

	F1	F2	Se	CN
M	3 / 3	4 / 4	3 / 6	10
CN	3	4	6	

3.6 Oxidfluoridselenide der Selten-Erd-Elemente

3.6.1 Vorbemerkungen

Im Laufe dieser Arbeit zeigte sich, dass sich die bei der Präparation von Selten-Erd-Fluoridsulfiden und den -Oxidfluoridsulfiden gesammelten Erfahrungen auch auf die Synthese von Selten-Erd-Fluoridseleniden und -Oxidfluoridseleniden übertragen lassen. Ebenso konnten aufgrund röntgenographischer Untersuchungen weitreichende strukturelle Gemeinsamkeiten zwischen den schwefelhaltigen und den selenhaltigen Verbindungen festgestellt werden, so dass nun auch Versuche der entsprechenden Synthesen von Selten-Erd-Oxidfluoridseleniden erfolgversprechend erschienen. Über die an diese Beobachtungen anschließenden Versuche, erstmals *gezielt* Selten-Erd-Oxidfluoridselenide zu synthetisieren und diese strukturell über Einkristall-röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren, wird im Folgenden berichtet.

3.6.2 Ein trigonales Oxidfluoridselenid des Lanthans:

$\text{La}_2\text{OF}_2\text{Se}$ im A-Typ

3.6.2.1 Vorbemerkungen

Bei Untersuchungen im System Lanthan, Sauerstoff, Fluor und Selen konnte neben dem in Kapitel 3.5.2.3 beschriebenen $\text{La}_6\text{O}_2\text{F}_8\text{Se}_3$ (hexagonal, $P6_3/m$; $a = 1394,41(9)$ pm, $c = 402,97(2)$ pm, $Z = 2$) im $\text{Ce}_6\text{O}_2\text{F}_8\text{S}_3$ -Typ [29] auch ein Oxidfluoridselenid mit der Zusammensetzung $\text{La}_2\text{OF}_2\text{Se}$ erhalten werden. Der entsprechend analoge Strukturtyp für ein Selten-Erd-Oxidfluoridsulfid $\text{M}_2\text{OF}_2\text{S}$ war bisher noch nicht beschrieben. Dabei ist gerade bei der Lanthanverbindung $\text{La}_2\text{OF}_2\text{Se}$ dieser Strukturtyp besonders vorteilhaft, da eine alternierende Abfolge von Schichten aus den Strukturen von $\text{La}_2\text{F}_4\text{Se}$ (vgl. Kap. 3.5.2) und $\text{La}_2\text{O}_2\text{Se}$ [71], also wohl bekannten Aufbaumotiven vorliegt. Die Synthesebedingungen und die Beschreibung der röntgenographisch ermittelten Kristallstruktur sollen im Anschluss geschildert werden.

3.6.2.2 Synthese von $\text{La}_2\text{OF}_2\text{Se}$

Gezielt lassen sich Einkristalle von $\text{La}_2\text{OF}_2\text{Se}$ (A-Typ, über den B-Typ mit gleicher Zusammensetzung wird in Kapitel 3.6.3 berichtet) durch Umsetzung von Lanthan, Selen, LaF_3 und La_2O_3 im molaren Verhältnis von 2 : 3 : 2 : 1 innerhalb von sieben Tagen bei 850°C in verschweißten Tantalampullen unter Zugabe von äquimolaren Mengen an NaCl als Flussmittel erhalten:



Das luft- und wasserstabile Produkt lässt sich durch Waschen mit Wasser vom Flussmittel befreien, so dass weitgehend phasenreines $\text{La}_2\text{OF}_2\text{Se}$ zurückbleibt. Die Verbindung kristallisiert in farblosen, plättchenförmigen Kristallen mit drei- oder sechseckigem Querschnitt, die sich für eine Röntgenstrukturuntersuchung eignen.

3.6.2.3 Strukturbeschreibung von $\text{La}_2\text{OF}_2\text{Se}$ im A-Typ

Die Kristallstruktur von $\text{La}_2\text{OF}_2\text{Se}$ im A-Typ (trigonal, $R\bar{3}m$; $a = 418,13(2)$ pm, $c = 4478,3(4)$ pm, $Z = 6$) zeigt sowohl eine enge Verwandtschaft zum sauerstofffreien Fluoridselenid $\text{La}_2\text{F}_4\text{Se}$ (trigonal, $R\bar{3}m$; $a = 418,0(2)$ pm, $c = 2327(1)$ pm, $Z = 3$; $d(\text{La}-\text{F}1) = 242$ pm ($3\times$), $d(\text{La}-\text{F}2) = 242$ pm ($3\times$), $d(\text{La}-\text{F}2') = 267$ pm ($3\times$), $d(\text{La}-\text{Se}) = 319$ pm ($3\times$)) [64] als auch zum fluoridfreien Oxidselenid $\text{La}_2\text{O}_2\text{Se}$ (trigonal, $P\bar{3}m1$; $a = 408,28(4)$ pm, $c = 717,19(7)$ pm, $Z = 1$; $d(\text{La}-\text{O}) = 242$ pm ($1\times$), $d(\text{La}-\text{O}') = 244$ pm ($3\times$), $d(\text{La}-\text{Se}) = 313$ pm ($3\times$)) [70]. Dies führt soweit, dass sich die $\text{La}_2\text{OF}_2\text{Se}$ -Struktur vom A-Typ als geordnetes Intergrowth-Arrangement aus parallel (001) gestapelten, alternierenden $\text{La}_2\text{O}_2\text{Se}$ - und $\text{La}_2\text{F}_4\text{Se}$ -Schichten beschreiben lässt, was sich auch in der *Quasi*-Additivität der betreffenden molaren Volumina ($V_m(\text{La}_2\text{O}_2\text{Se}) = 62,3$; $V_m(\text{La}_2\text{OF}_2\text{Se}) = 68,1$; $V_m(\text{La}_2\text{F}_4\text{Se}) = 70,7$ cm^3/mol) und in Madelung-Anteilen der Gitterenergie [6] ($\text{MAPLE}(\text{La}_2\text{O}_2\text{Se}) = 3220$, $\text{MAPLE}(\text{La}_2\text{OF}_2\text{Se}) = 2900$, $\text{MAPLE}(\text{La}_2\text{F}_4\text{Se}) = 2637$ kcal/mol) äußert. $(\text{La}1)^{3+}$ ist dabei in Abständen von 247 ($3\times$) und 249 pm ($1\times$) von vier O^{2-} sowie von drei Se^{2-} in je 317 pm Distanz als überkappedtes trigonales Antiprisma ($\text{CN} = 7$) umgeben. Die zehn Liganden um $(\text{La}2)^{3+}$ bilden ein vierfach überkappedtes trigonales Prisma mit Abständen

von 242 (F1, 3×), 245 (F2, 1×), 267 (F2', 3×) und 321 pm (Se, 3×) zum Zentralteilchen. Selen (Se^{2-}) ist oktaedrisch von Lanthan umgeben, wobei die Oktaeder über Kanten zu Schichten verknüpft vorliegen. Durch diese Schichten werden die von Leichtanionen zentrierten Tetraederschichten voneinander getrennt, in denen alternierend Fluorid- bzw. Oxid-Anionen die Zentralteilchen bilden. Aus Gründen der Ladungsneutralität müssen jedoch in den fluoridhaltigen Schichten doppelt so viele Fluoridionen untergebracht werden wie in oxidhaltigen, so dass hier eine zusätzliche Besetzung von *quasi*-planaren trigonalen Lücken durch Fluorid erfolgt, wobei die Auslenkung von F1 aus der $(\text{La}_2)_3$ -Ebene nur 18,2 pm beträgt. Die hier geführte Diskussion über die Positionierung der Leichtanionen (F^- bzw. O^{2-}) auf die entsprechenden Punktlagen richtet sich zum Einen darauf, dass Fluorid durchaus bevorzugt trigonal koordiniert vorkommt und zum Anderen, dass Oxid in der Regel eine tetraedrische Koordination einnimmt. Dabei ist hier natürlich auch nicht völlig auszuschließen, dass Fluoridteilchen auch tetraedrisch koordinierte Positionen in den durch Sauerstoff zentrierten Lanthan-Schichten besetzen und umgekehrt Oxidionen in den durch Fluorid zentrierten Schichten vorliegen.

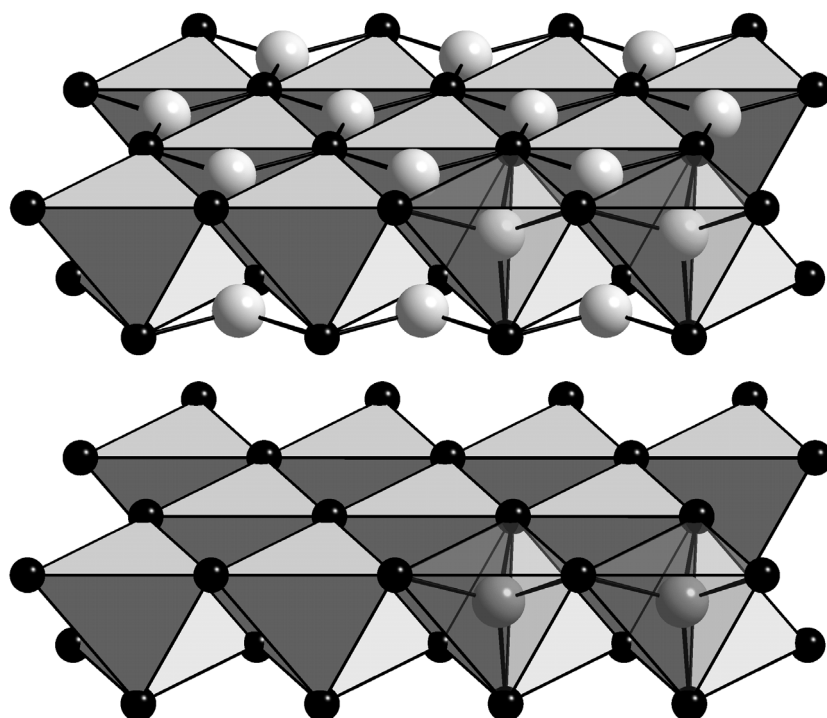


Abb. 78 $\text{La}_2\text{OF}_2\text{Se}$: Mit F^- ($\text{CN}(\text{F1}) = 3$; $\text{CN}(\text{F2}) = 4$) aufgefüllte Lanthan-Tetraederschicht (*oben*), sauerstoffzentrierte ($\text{CN}(\text{O}) = 4$) Lanthan-Tetraederschicht (*unten*)

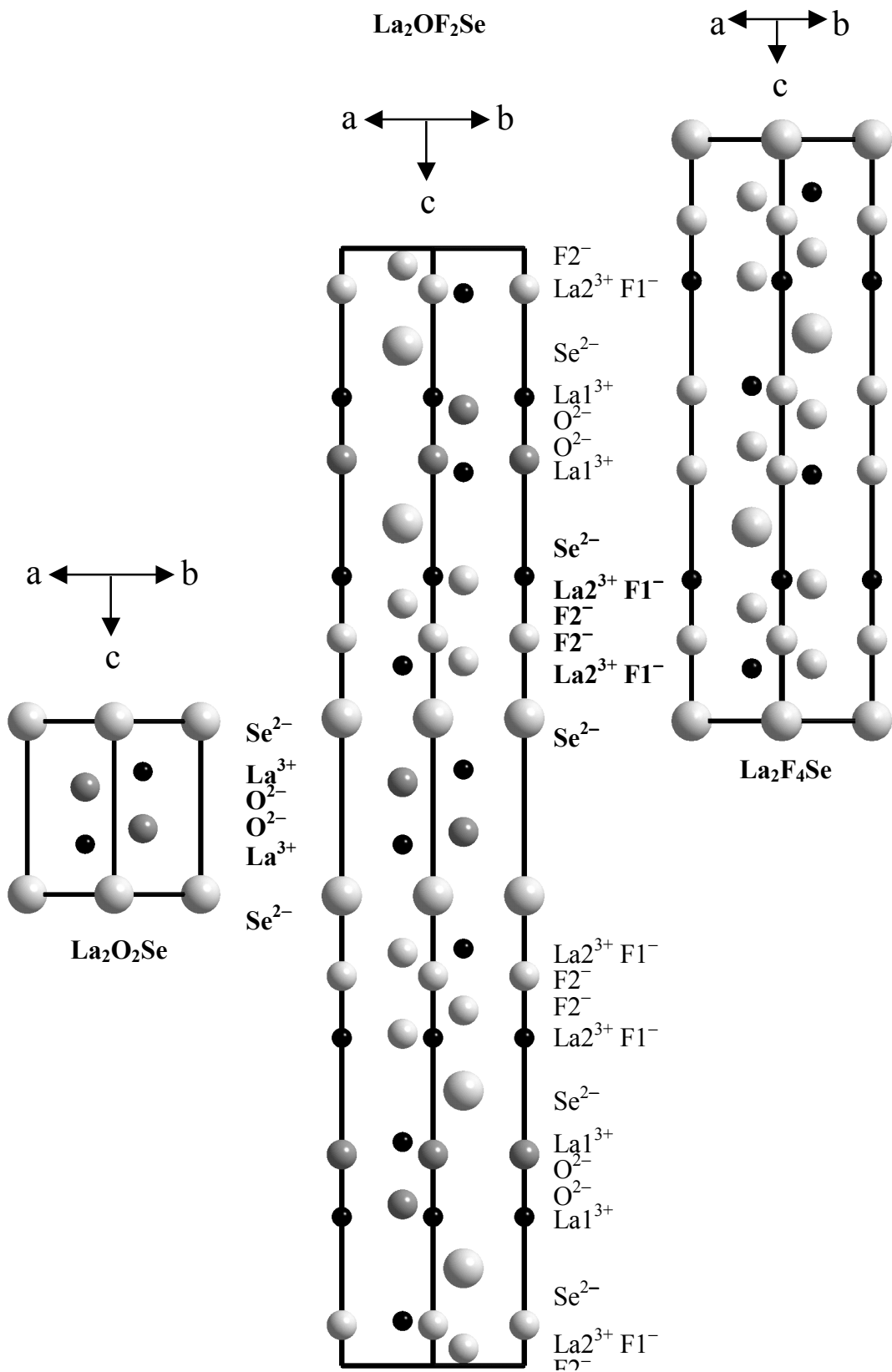


Abb. 79 Blick auf die Elementarzellen von $\text{La}_2\text{O}_2\text{Se}$ (links), $\text{La}_2\text{OF}_2\text{Se}$ (Mitte) und $\text{La}_2\text{F}_4\text{Se}$ (rechts) in [110]-Richtung

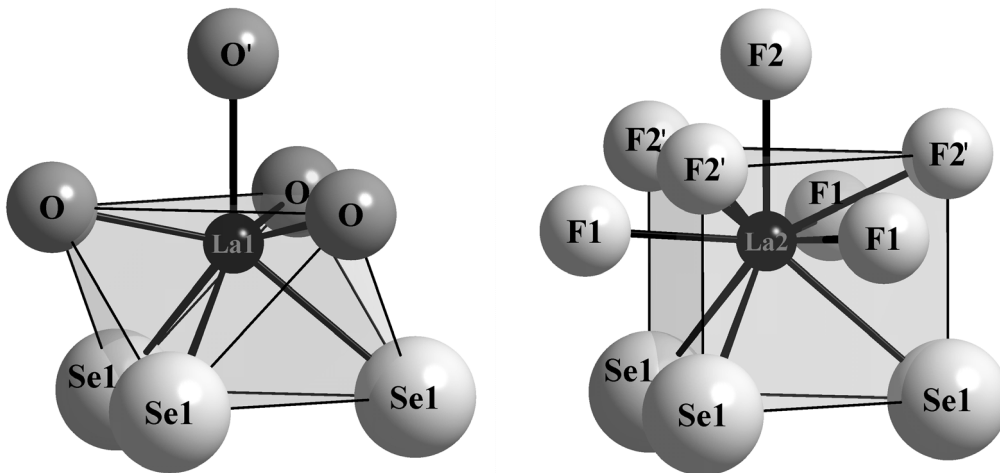


Abb. 80 Kationenkoordinationspolyeder in A-La₂O₂F₂Se: [(La1)O₄Se₃] (*links*) und [(La2)(F1)₃(F2)₄Se₃] (*rechts*)

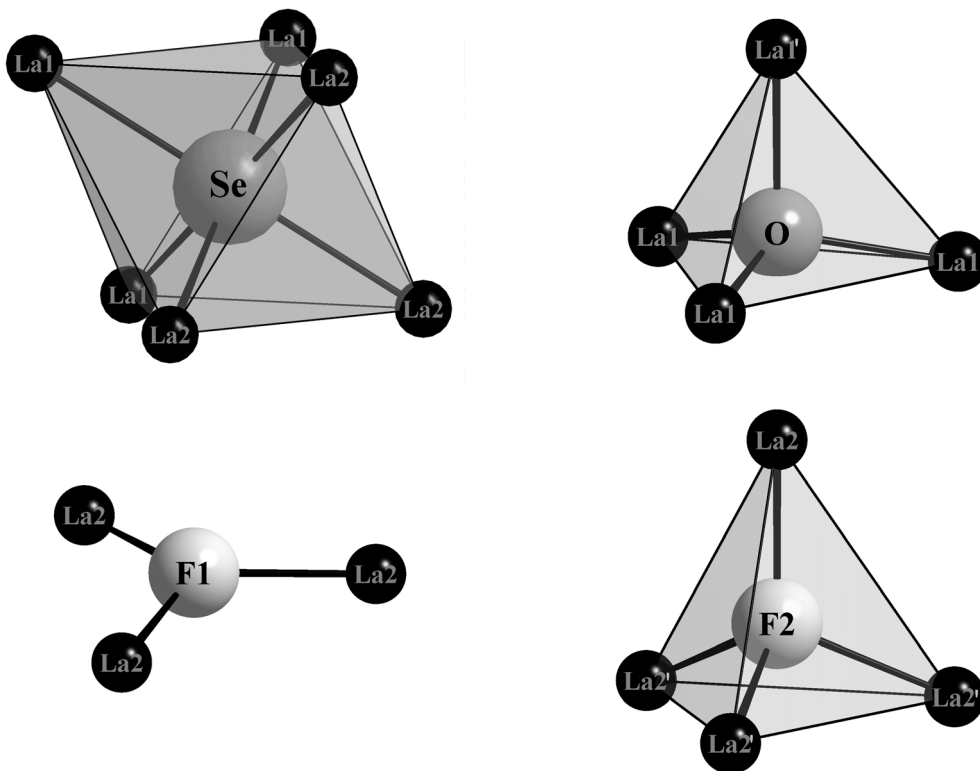


Abb. 81 Anionenkoordinationspolyeder [SeLa₆], [OLa₄], [(F1)La₃] und [(F2)La₄] in A-La₂O₂F₂Se

3.6.2.4 Strukturdaten für $\text{La}_2\text{OF}_2\text{Se}$ im A-Typ

Tab. 70: Kristallographische Daten für A- $\text{La}_2\text{OF}_2\text{Se}$ und ihre Bestimmung

Kristallographische Daten	
Kristallsystem:	trigonal
Raumgruppe:	$R\bar{3}m$ (Nr. 166)
Gitterkonstanten:	a / pm: 418,13(3) pm
	c / pm: 4478,2(4) pm
Zahl der Formeleinheiten (Z):	6
berechnete Dichte ($D_x / \text{g cm}^{-3}$):	6,036
molares Volumen ($V_m / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$):	68,053
Messparameter	
Messgerät:	Einkristalldiffraktometer IPDS
verwendete Strahlung:	Mo-K α (Graphitmonochromator; $\lambda = 71,07 \text{ pm}$)
F(000):	1044
Messbereich:	$-6 \leq h \leq 6$ $-6 \leq k \leq 6$ $-67 \leq l \leq 67$
Messgrenze ($2\Theta_{\text{max}} / \text{grad}$):	65,46
Absorptionskoeffizient (μ / mm^{-1}):	26,59
Datenreduktion	
gemessene Reflexe:	3248
davon symmetrieunabhängig:	383
Absorptionskorrektur:	Programm X-SHAPE [11]
R_{int} ; R_{σ} :	0,070; 0,027
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$:	369
Strukturverfeinerung	
Strukturlösung und -verfeinerung:	Programmpaket SHELX-97 [13]
R_1 (mit 4σ -Schranke); wR_2 :	0,036 (0,034); 0,089
Goof:	1,076
Extinktion ($\text{g} / 10^{-4}$):	16(3)
Restelektronendichten ($\rho(e^-) 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$):	max.: 3,61 min.: -2,67

Tab. 71: Lageparameter für A-La₂OF₂Se

Atom	Lage	x / a	y / b	z / c
La1	(6c)	0	0	0,13311(1)
La2	(6c)	0	0	0,29336(1)
O	(6c)	0	0	0,1887(2)
F1	(6c)	0	0	0,0359(2)
F2	(6c)	0	0	0,3481(2)
Se	(6c)	0	0	0,42052(2)

Tab. 72: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (U_{ij}/pm^2) für A-La₂OF₂Se

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
La1	232(3)	U_{11}	155(4)	0	0	$\frac{1}{2} U_{11}$
La2	88(3)	U_{11}	159(3)	0	0	$\frac{1}{2} U_{11}$
O	240(29)	U_{11}	267(41)	0	0	$\frac{1}{2} U_{11}$
F1	127(18)	U_{11}	279(34)	0	0	$\frac{1}{2} U_{11}$
F2	166(20)	U_{11}	184(28)	0	0	$\frac{1}{2} U_{11}$
Se	126(4)	U_{11}	162(5)	0	0	$\frac{1}{2} U_{11}$

Tab. 73: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) und Winkel (\angle /grad)
in A-La₂OF₂Se

Abstände		d / pm	Winkel		\angle / grad
La1 – O	(3×)	246,9	La1 – O – La1	(3×)	102,1
La1 – O	(1×)	248,9	La1 – O – La1'	(3×)	115,8
La2 – F1	(3×)	242,1	La2 – F1 – La2	(3×)	119,4
La2 – F2	(1×)	245,1	La2 – F2 – La2	(3×)	103,4
La2 – F2'	(3×)	266,5	La2 – F2 – La2'	(3×)	115,1
La1 – Se	(3×)	317,1	La1 – Se – La1	(3×)	82,5
La2 – Se	(3×)	320,9	La1 – Se – La2	(6×)	98,1
La1 – La1	(3×)	385,5	La1 – Se – La2'	(3×)	179,2
La1 – La1'	(6×)	418,1	La2 – Se – La2	(3×)	81,3
La1 – La2	(3×)	481,9			
La2 – La1	(3×)	481,9			
La2 – La2	(6×)	418,1			
La2 – La2	(3×)	431,8			

Tab. 74: Motive der gegenseitigen Zuordnung in A-La₂OF₂Se

	O	F1	F2	Se	CN
La1	4 / 4	0 / 0	0 / 0	3 / 3	7
La2	0 / 0	3 / 3	4 / 4	3 / 3	10
CN	4	3	4	6	

3.6.3 Hexagonale Selten-Erd(III)-Oxidfluoridselenide

$M_6O_2F_8Se_3$ und B- M_2OF_2Se

3.6.3.1 Vorbemerkungen

Von den bei den Selten-Erd-Oxidfluoridsulfiden erhaltenen beiden hexagonalen Phasen der Zusammensetzungen $M_6O_2F_8S_3$ ($M = La - Sm$) und M_3OF_5S ($M = Nd, Sm, Gd - Ho$) konnten nur die isostrukturellen Selenverbindungen vom Formeltyp $M_6O_2F_8Se_3$ mit $M = La$ und Nd erhalten werden. Versuche, für die Selten-Erd-Elemente mit kleineren Kationenradien ebenfalls Verbindungen mit der Zusammensetzung $M_6O_2F_8Se_3$ oder M_3OF_5Se zu erhalten, misslangen zwar, jedoch bildeten sich hierbei hexagonale Selten-Erd(III)-Oxidfluoridselenide mit der Zusammensetzung M_2OF_2Se ($M = Gd$ und Ho), welche zwar eine sehr enge strukturelle Verwandtschaft zu den Oxidfluoridseleniden der Zusammensetzung $M_6O_2F_8Se_3$ aufweisen, sich strukturell jedoch stark von dem zuvor vorgestellten Lanthan-Oxidfluoridselenid der formelgleichen Zusammensetzung La_2OF_2Se , als A-Typ bezeichnet, unterscheiden. Daher sollten sie als Oxidfluoridselenide M_2OF_2Se ($M = Gd, Ho$) vom B-Typ bezeichnet werden.

3.6.3.2 Synthese der Oxidfluoridselenide $M_6O_2F_8Se_3$ ($M = La, Nd$) und B- M_2OF_2Se ($M = Gd, Ho$)

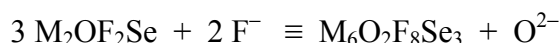
Wie die mit hexagonaler Struktur kristallisierenden Selten-Erd(III)-Oxidfluoridsulfide lassen sich auch die Selten-Erd(III)-Oxidfluoridselenide mit den Zusammensetzungen $M_6O_2F_8Se_3$ ($M = La, Nd$) und M_2OF_2Se (B-Typ; $M = Gd, Ho$) unter ganz ähnlichen Synthesebedingungen erhalten. Durch Umsetzung des entsprechenden Selten-Erd-Metalls (M) mit Metalltrifluorid (MF_3), Metallsesquioxid (M_2O_3) und Selen (Se) innerhalb von 7 d bei $850^\circ C$ aus einer Natriumchloridschmelze sind die betreffenden Verbindungen leicht zu synthetisieren:



Als Reaktionsbehälter eignen sich erneut evakuierte, gasdicht verschweißte und mit Kieselglas ummantelte Tantal- bzw. Niobampullen am besten. Nach dem Abkühlen der Ampullen lassen sich die luft- und wasserstabilen Verbindungen durch Waschen mit Wasser vom anhaftenden Flussmittel Natriumchlorid befreien. Die erhaltenen, fast farblosen Produkte zeigen einen stäbchenförmigen bis nadeligen Habitus. Je ein Kristall guter Qualität wurde pro Verbindung ausgewählt und auf dem IPDS vermessen. Die gesammelten Daten und die Ergebnisse der Strukturbestimmungen sind in den Tabellen unter 3.6.3.4 für die Verbindungen der Summenformel $M_6O_2F_8Se_3$ ($M = La, Nd$) und in den Tabellen unter 3.6.3.5 für die Verbindungen mit der Zusammensetzung M_2OF_2Se ($M = Gd, Ho$) im B-Typ zusammengefasst.

3.6.3.3 Strukturbeschreibung der Oxidfluoridselenide $M_6O_2F_8Se_3$ ($M = La, Nd$) und B- M_2OF_2Se ($M = Gd, Ho$)

Von den Selten-Erd(III)-Oxidfluoridseleniden mit der Zusammensetzung $M_6O_2F_8Se_3$ konnten erstmals die isotypen Verbindungen des Lanthans und des Neodyms erhalten werden, welche hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/m$ kristallisieren und Isotypie zu den schwefelanalogen Derivaten $M_6O_2F_8S_3$ ($M = La - Nd, Sm$) zeigen. Im Gegensatz zu den bei den Selten-Erd-Oxidfluoridsulfiden mit kleineren Kationenradien beobachteten Verbindungen mit den Zusammensetzungen M_3OF_5S ($M = Nd, Sm, Gd - Ho$) und $M_3OF_3S_2$ ($M = Y, Ho - Yb$) ließen sich die entsprechenden selenhaltigen isotypen Verbindungen unter den gewählten Reaktionsbedingungen *nicht* erhalten. Vielmehr bildeten sich hier bei den entsprechenden Randkonditionen zwar ebenfalls Phasen mit hexagonalen Strukturen, jedoch nunmehr mit der Zusammensetzung M_2OF_2Se ($M = Gd, Ho$) aus, die eine enge strukturelle Verwandtschaft zu den Selten-Erd-Oxidfluoridseleniden vom Typ $M_6O_2F_8Se_3$ zeigen, indem formal lediglich zwei Fluorid- durch ein Oxidteilchen ersetzt sind:



In Abbildung 83 sind die Projektionen der Elementarzellen beider Kristallstrukturtypen zum Vergleich nebeneinander gestellt. So fällt auf, dass lediglich eine in $M_6O_2F_8Se_3$ vorhandene, durch F^- besetzte Teilchenlage wegfällt. Ansonsten finden sich in beiden Kristallstrukturen nahezu identische Koordinationspolyeder wieder. Dabei sind die

leicht verzerrt trigonal koordinierten (F2)-Anionen in $M_6O_2F_8Se_3$ um 83,4 pm (M = La) bzw. 79,2 pm (M = Nd) aus der von M^{3+} aufgespannten Ebene ausgelenkt, während in den Verbindungen vom B- M_2OF_2Se -Typ die Auslenkungen der (F1)-Anionen 74,8 pm (M = Gd) bzw. 83,0 pm (M = Ho) betragen. In Abbildung 82 sind die Gitterkonstanten der Verbindungen der beiden Strukturtypen in einem Diagramm aufgetragen. Dabei zeigt sich ein nahezu kontinuierlich abnehmender Verlauf der Gitterparameter, der sich erwartungsgemäß aus der Lanthaniden-Kontraktion ergibt.

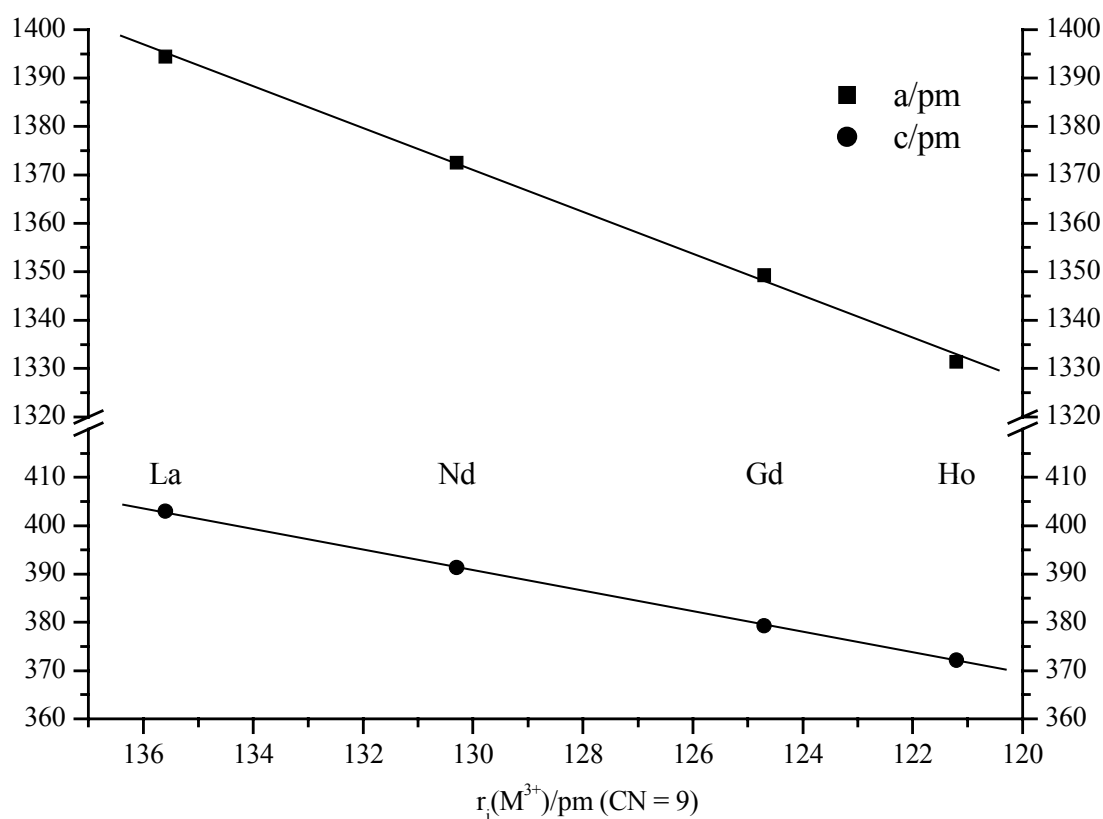


Abb. 82: Vergleichende Auftragung der Gitterkonstanten (a /pm und c /pm) für die Oxidfluoridselenide vom Formeltyp $M_6O_2F_8Se_3$ (M = La, Nd) und $B-M_2OF_2Se$ (M = Gd, Ho) gegen die Ionenradien (r_i /pm) [32] der M^{3+} -Kationen (CN = 9)

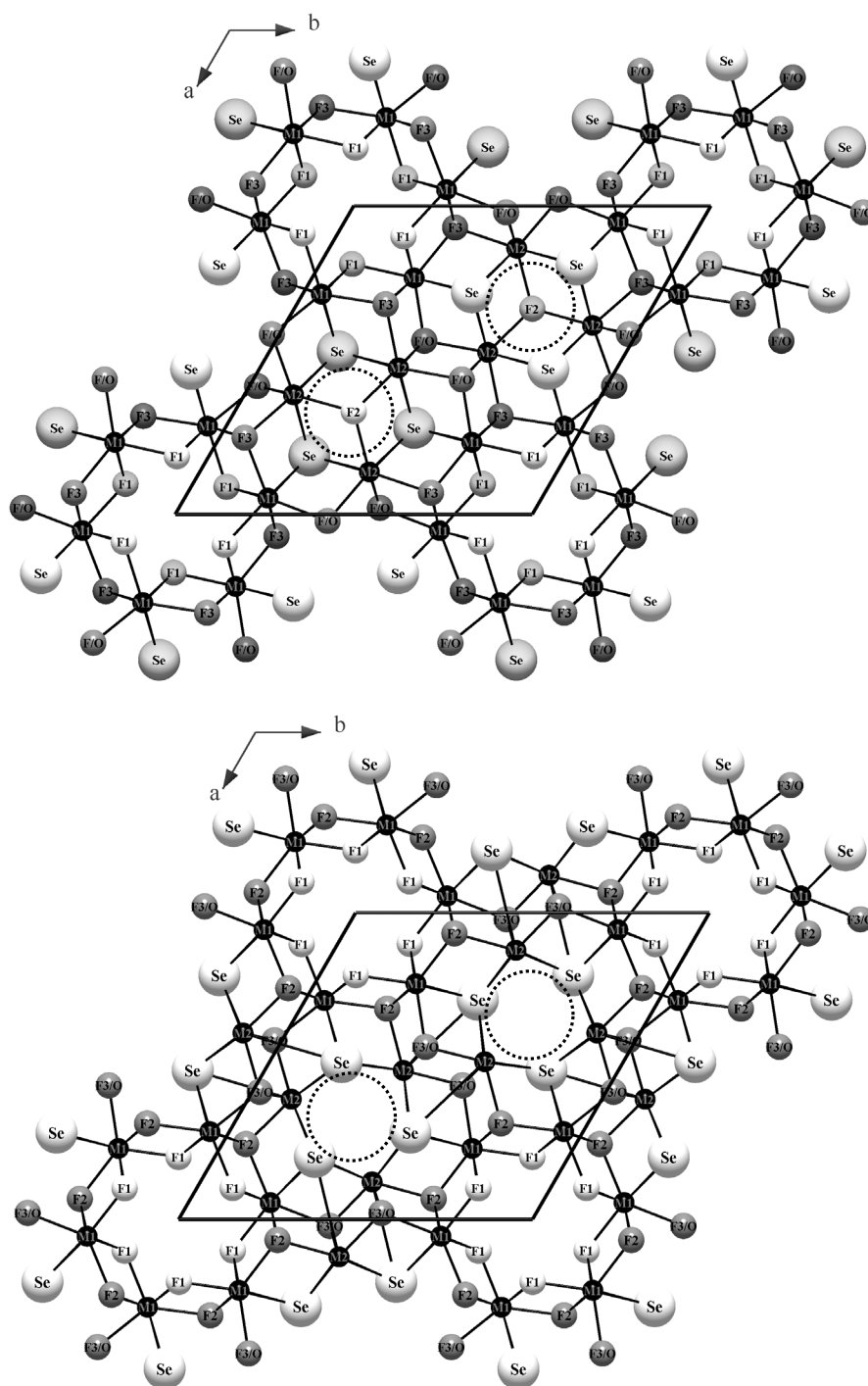


Abb. 83: Blick auf die Projektionen der Kristallstrukturen der Oxidfluoridselenide $M_6O_2F_8Se_3$ (*oben*) und $B-M_2OF_2Se$ (*unten*) in $[001]$ -Richtung; die Teilchen in $z/c = 1/4$ und $z/c = 3/4$ unterscheiden sich in ihren Graustufen

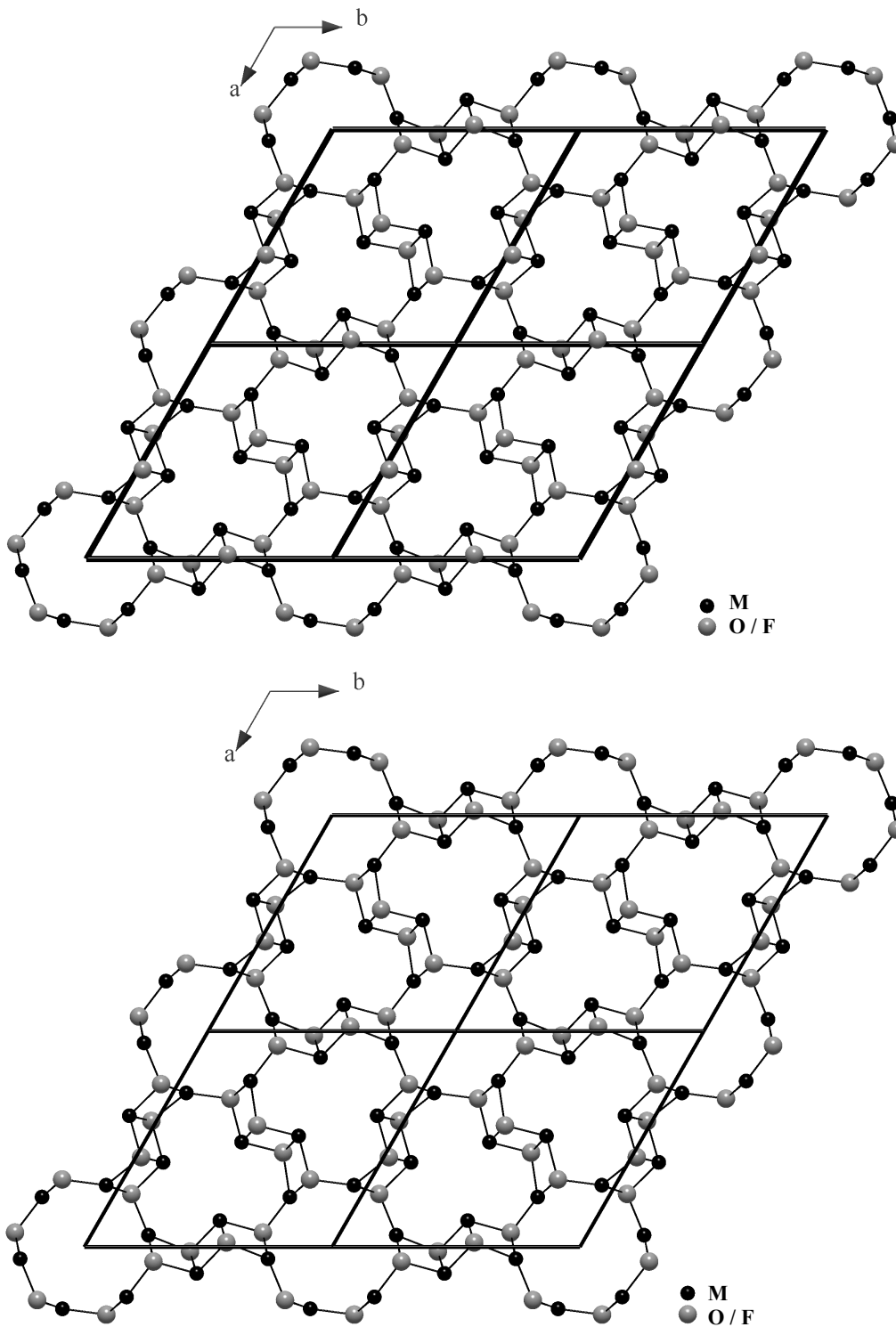


Abb. 84: Projektion von jeweils vier Elementarzellen der Oxidfluoridselenide $M_6O_2F_8Se_3$ (*oben*) und $B-M_2OF_2Se$ (*unten*) auf die (001)-Ebene; es sind nur die gemischten Sauerstoff-Fluor-Lagen (O/F) und die Selten-Erd-Metallkationen (M) eingezeichnet

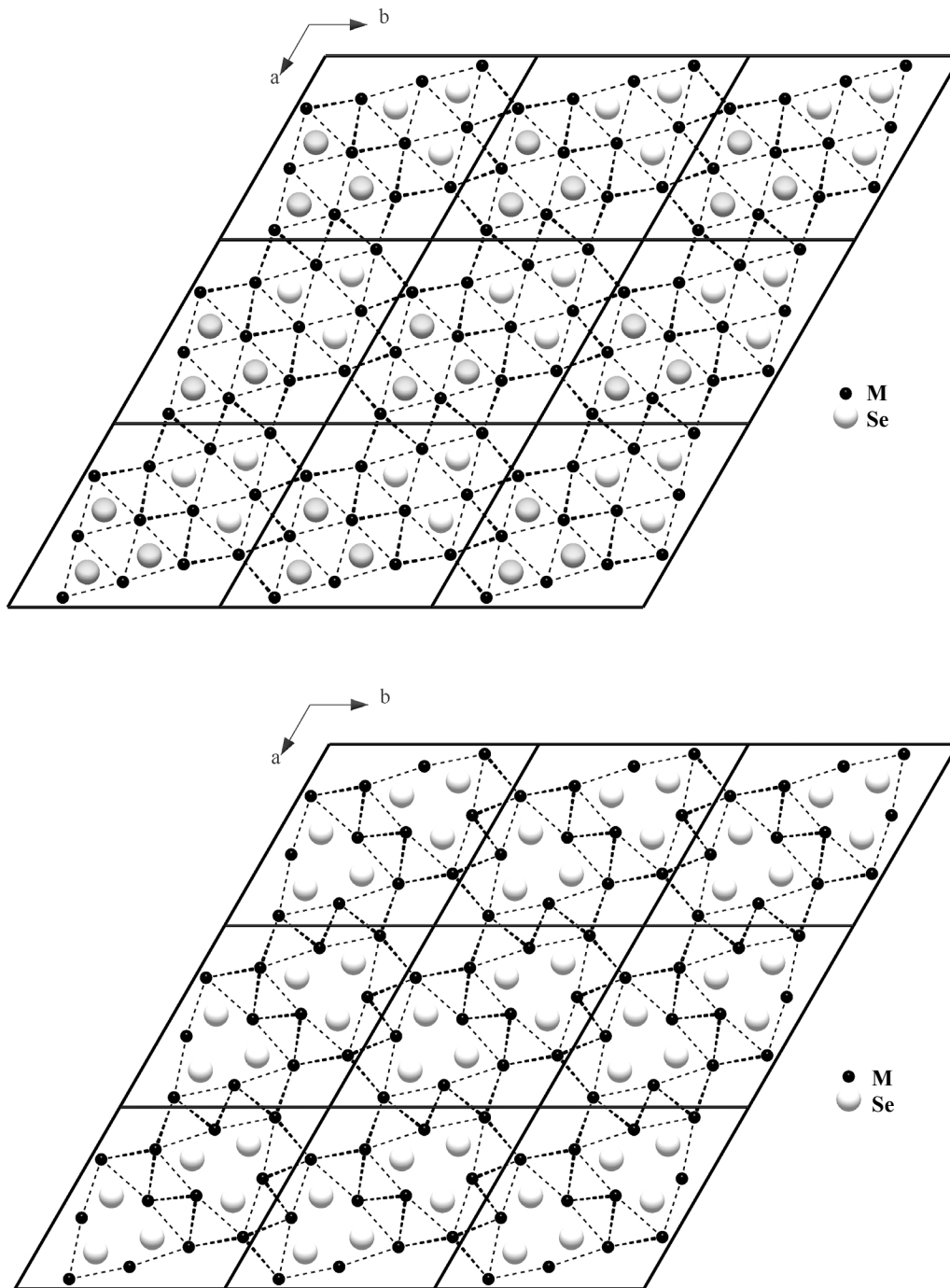


Abb. 85: Strukturvergleich der Oxidfluoridselenide $M_6O_2F_8Se_3$ (*oben*) und $B-M_2OF_2Se$ (*unten*) durch (001)-Projektion von jeweils neun Elementarzellen. Dabei fallen in der unteren Abbildung die größeren, mit Selen gefüllten "Dreiecke" auf, welche aufgrund der Absenkung der Koordinationszahl der Selten-Erd-Kationen durch Wegfall einer Leichtanionenlage entstehen

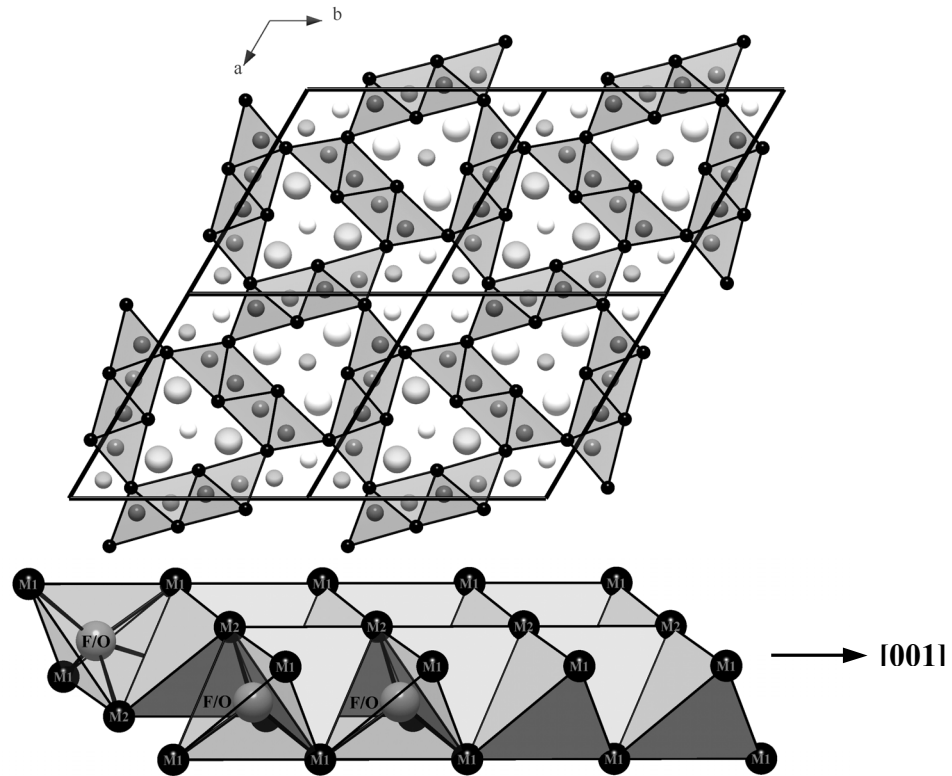


Abb. 86: $M_6O_2F_8Se_3$: (O^{2-}/F^-) -zentrierte M^{3+} -Tetraeder, die über Kanten zu einem eindimensionalen Band längs $[001]$ verknüpft sind

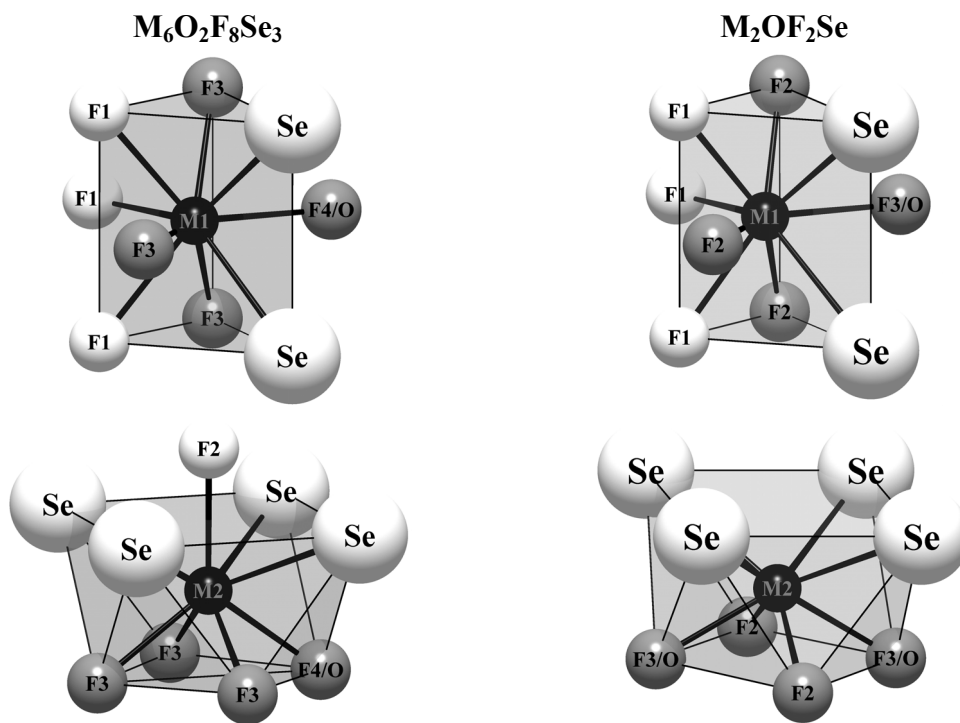


Abb. 87: Vergleich der Kationenkoordinationspolyeder in den Oxidfluoridseleniden $M_6O_2F_8Se_3$ (*links*) und B- M_2OF_2Se (*rechts*)

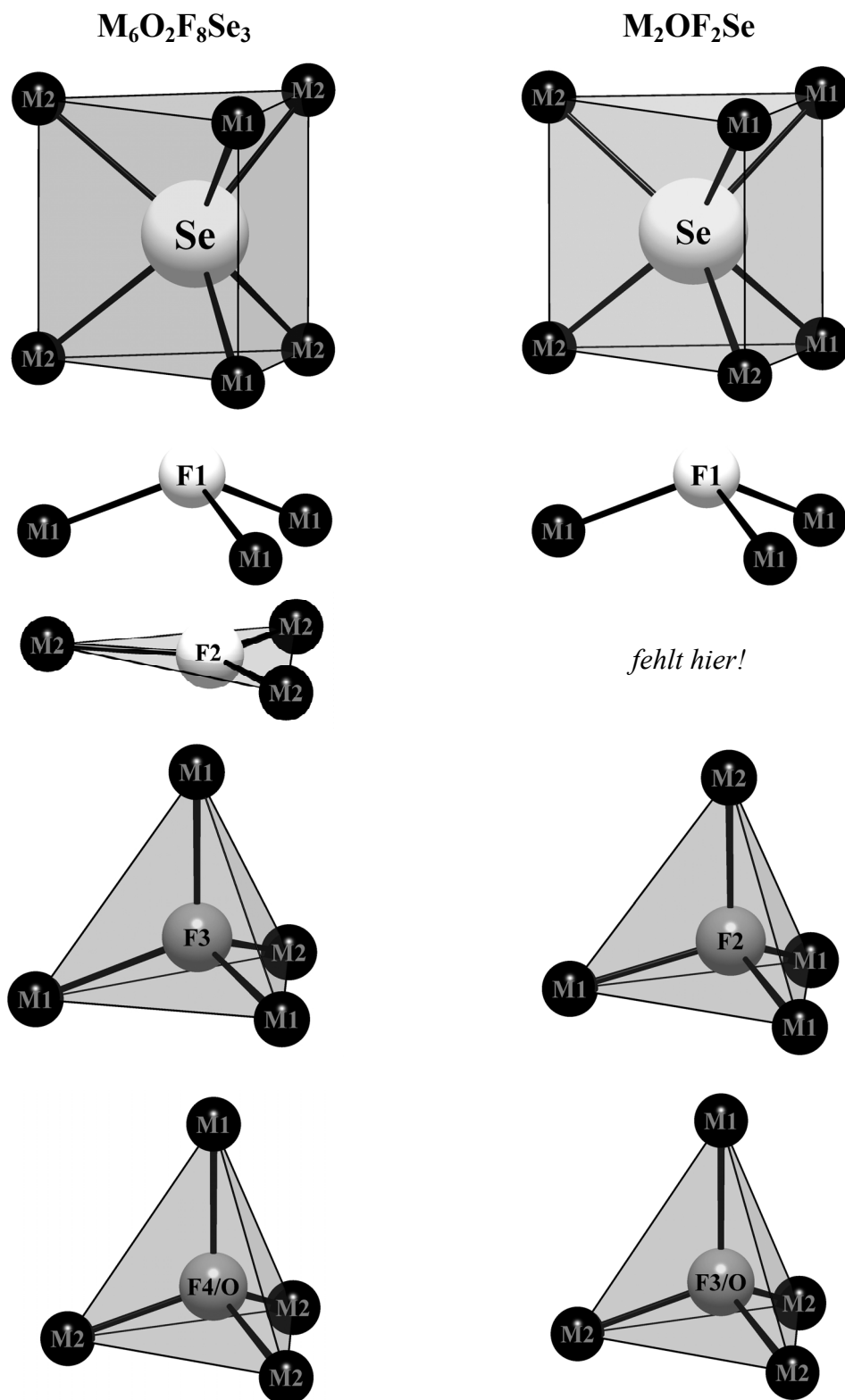


Abb. 88: Vergleich der Anionenkoordinationspolyeder in den Oxidfluoridseleniden $M_6O_2F_8Se_3$ (*links*) und B- M_2OF_2Se (*rechts*)

3.6.3.4 Strukturdaten für die Oxidfluoridselenide $M_6O_2F_8Se_3$ (M = La, Nd)

Tab. 75: Kristallographische Daten für die Oxidfluoridselenide $M_6O_2F_8Se_3$ (M = La, Nd) und deren Bestimmung

Kristallographische Daten	La₆O₂F₈Se₃	Nd₆O₂F₈Se₃
Kristallsystem:	hexagonal	
Raumgruppe:	P6 ₃ /m (Nr. 176)	
Gitterkonstanten (a / pm):	1394,41(9)	1372,50(9)
(c / pm):	402,97(2)	391,36(2)
Zahl der Formeleinheiten (Z):	2	
berechnete Dichte (D _x / g cm ⁻³):	6,139	6,691
molares Volumen (V _m / cm ³ mol ⁻¹):	204,314	192,241
Messparameter		
Messgerät:	κ-CCD (Fa. Nonius)	
verwendete Strahlung:	Mo-Kα (λ = 71,07 pm)	
F(000):	1064	1100
Messbereich:	-19 ≤ h ≤ 19 -19 ≤ k ≤ 19 -5 ≤ l ≤ 5	-20 ≤ h ≤ 20 -20 ≤ k ≤ 20 -5 ≤ l ≤ 5
Messgrenze (2Θ _{max} / grd):	60,37	65,45
Absorptionskoeffizient (μ / mm ⁻¹):	26,59	32,58
Datenreduktion		
gemessene Reflexe:	7609	9048
davon symmetrieunabhängig:	692	842
Absorptionskorrektur:	Programm X-SHAPE [11]	
R _{int} ; R _σ :	0,091; 0,049	0,092; 0,078
Zahl der Reflexe mit F _o ≥ 4σ(F _o):	529	538
Strukturverfeinerung		
Strukturlösung und -verfeinerung:	Programmpaket SHELX-97 [13]	
R ₁ (mit 4σ-Schranke); wR ₂ :	0,052 (0,038); 0,086	0,097 (0,050); 0,088
Goof:	0,953	1,052
Extinktion (g / 10 ⁻⁴):	3(2)	219(10)
Elektronendichten max.:	2,84	2,00
(ρ(e ⁻) in 10 ⁻⁶ pm ⁻³) min.:	-2,13	-2,02

Tab. 76: Lageparameter für die Oxidfluoridselenide $M_6O_2F_8Se_3$ (M = La, Nd)

Atom	Lage	x / a	y / b	z / c
La₆O₂F₈Se₃				
La1	(6h)	0,13173(5)	0,52040(5)	1/4
La2	(6h)	0,23145(5)	0,28131(5)	1/4
F1	(6h)	1/3	2/3	1/4
F2	(2d)	0,1948(6)	0,0913(6)	1/4
F3	(6h)	0,0703(6)	0,3172(6)	1/4
F4/O ^{a)}	(6h)	0,4349(5)	0,4138(5)	1/4
Se	(6h)	0,47568(8)	0,19390(8)	1/4

Nd₆O₂F₈Se₃				
Nd1	(6h)	0,12821(8)	0,51830(8)	1/4
Nd2	(6h)	0,23004(8)	0,28357(8)	1/4
F1	(6h)	1/3	2/3	1/4
F2	(2d)	0,1975(9)	0,0985(9)	1/4
F3	(6h)	0,0689(8)	0,3201(8)	1/4
F4/O ^{a)}	(6h)	0,4351(9)	0,4142(9)	1/4
Se	(6h)	0,48113(14)	0,19845(14)	1/4

^{a)} fixiertes Besetzungsverhältnis: F : O = 1 : 2.

Tab. 77: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (U_{ij} / pm^2) für die Oxidfluoridselenide $M_6O_2F_8Se_3$ ($M = \text{La, Nd}$)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
$La_6O_2F_8Se_3$						
La1	178(3)	152(3)	148(4)	0	0	109(3)
La2	196(4)	103(3)	103(4)	0	0	86(3)
F1	372(51)	U_{11}	454(106)	0	0	$\frac{1}{2} U_{11}$
F2	386(44)	197(35)	289(52)	0	0	195(32)
F3	168(30)	137(30)	168(41)	0	0	79(25)
F4/O ^{a)}	66(28)	83(29)	80(37)	0	0	28(25)
Se	133(5)	106(5)	143(7)	0	0	73(4)
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>						
$Nd_6O_2F_8S_3$						
Nd1	300(5)	311(5)	275(6)	0	0	164(4)
Nd2	297(5)	261(4)	252(6)	0	0	134(4)
F1	240(46)	U_{11}	591(142)	0	0	$\frac{1}{2} U_{11}$
F2	370(52)	326(49)	297(71)	0	0	92(43)
F3	196(37)	169(35)	214(56)	0	0	79(30)
F4/O ^{a)}	388(60)	386(58)	255(69)	0	0	296(53)
Se	284(8)	285(8)	259(10)	0	0	155(7)

^{a)} fixiertes Besetzungsverhältnis: F : O = 1 : 2.

Tab. 78: Ausgewählte interatomare Abstände (d / pm) und Winkel (\sphericalangle / grd) in den Oxidfluoridseleniden $M_6O_2F_8Se_3$ (M = La, Nd)

Abstände		$La_6O_2F_8Se_3$	$Nd_6O_2F_8Se_3$
		d / pm	d / pm
M1 – F1	(1×)	251,6	251,8
M1 – F3	(1×)	251,7	241,8
M1 – F4/O	(2×)	245,4	237,1
M1 – F4/O'	(1×)	250,2	243,0
M1 – Se	(2×)	316,7	309,7
M1 – Se'	(2×)	318,3	310,8
M2 – F2	(1×)	243,5	234,8
M2 – F2'	(2×)	255,8	251,7
M2 – F3	(2×)	250,9	247,1
M2 – F3'	(1×)	253,5	250,0
M2 – F4/O	(1×)	249,4	246,8
M2 – Se	(2×)	316,2	312,2
M1 – M1	(2×)	397,4	383,4
M1 – M1'	(2×)	403,0	391,4
M1 – M1''	(2×)	435,7	436,1
M1 – M2	(2×)	406,2	397,9
M1 – M2'	(1×)	415,1	406,5
M1 – M2''	(1×)	420,5	410,3
M2 – M1	(2×)	406,2	397,9
M1 – M1'	(1×)	415,1	406,5
M1 – M1''	(1×)	420,5	410,3
M2 – M2	(2×)	403,0	391,4
M2 – M2'	(4×)	414,8	408,1
Winkel		\sphericalangle / grd	\sphericalangle / grd
M1 – F1 – M1	(3×)	120,0	120,0
M2 – F2 – M2	(1×)	103,9	102,1
M2 – F2 – M2'	(2×)	112,3	114,0
M1 – F3 – M2	(2×)	107,9	109,0
M1 – F3 – M2'	(1×)	112,7	113,1
M2 – F3 – M2	(1×)	106,9	104,8
M2 – F3 – M2'	(2×)	110,7	110,4
M1 – F4/O – M1	(2×)	106,6	106,0
M1 – F4/O – M1'	(2×)	110,4	110,6
M1 – F4/O – M2	(2×)	110,4	111,3
M1 – F4/O – M2'	(1×)	112,4	112,2

Tab. 79: Motive der gegenseitigen Zuordnung in den Oxidfluoridseleniden
 $M_6O_2F_8Se_3$ (M = La, Nd)

	F1	F2	F3	F4/O	Se	CN
M1	1 / 3	0 / 0	1 / 1	3 / 3	4 / 4	9
M2	0 / 0	3 / 3	3 / 3	1 / 1	2 / 2	9
CN	3	3	4	4	6	

3.6.3.5 Strukturdaten für die Oxidfluoridselenide B-M₂OF₂Se (M = Gd, Ho)

Tab. 80: Kristallographische Daten für die Oxidfluoridselenide B-M₂OF₂Se
(M = Gd, Ho) und deren Bestimmung

Kristallographische Daten	Gd₂OF₂Se	Ho₂OF₂Se
Kristallsystem:		hexagonal
Raumgruppe:		P6 ₃ /m (Nr. 176)
Gitterkonstanten (a / pm):	1349,24(9)	1331,32(9)
(c / pm):	379,31(2)	372,13(2)
Zahl der Formeleinheiten (Z):		6
berechnete Dichte (D _x / g cm ⁻³):	7,455	8,073
molares Volumen (V _m / cm ³ mol ⁻¹):	60,020	57,330
Messparameter		
Messgerät:		κ-CCD (Fa. Nonius)
verwendete Strahlung:		Mo-Kα (λ = 71,07 pm)
F(000):	1128	1164
Messbereich:	-20 ≤ h ≤ 20 -20 ≤ k ≤ 20 -5 ≤ l ≤ 5	-20 ≤ h ≤ 20 -19 ≤ k ≤ 20 -5 ≤ l ≤ 5
Messgrenze (2Θ _{max} / grd):	65,74	65,37
Absorptionskoeffizient (μ / mm ⁻¹):	41,99	50,68
Datenreduktion		
gemessene Reflexe:	8728	8143
davon symmetrieunabhängig:	791	765
Absorptionskorrektur:	Programm X-SHAPE [11]	
R _{int} ; R _σ :	0,083; 0,055	0,074; 0,045
Zahl der Reflexe mit F _o ≥ 4σ(F _o):	592	634
Strukturverfeinerung		
Strukturlösung und -verfeinerung:	Programmpaket SHELX-97 [13]	
R ₁ (mit 4σ-Schranke); wR ₂ :	0,066 (0,048); 0,106	0,045 (0,033); 0,075
Goof:	0,990	1,006
Extinktion (g / 10 ⁻⁴):	18(4)	20(3)
Elektronendichten:	max.: 1,92	3,31
(ρ(e ⁻) in 10 ⁻⁶ pm ⁻³)	min.: -1,73	-3,03

Tab. 81: Lageparameter für die Oxidfluoridselenide B-M₂OF₂Se (M = Gd, Ho)

Atom	Lage	x / a	y / b	z / c
B-Gd₂OF₂Se				
Gd1	(6h)	0,12186(7)	0,51429(7)	1/4
Gd2	(6h)	0,23168(7)	0,28644(7)	1/4
F1	(6h)	0,2029(9)	0,1005(9)	1/4
F2	(6h)	0,0684(8)	0,3164(8)	1/4
O	(6h)	0,4347(9)	0,4155(9)	1/4
Se	(6h)	0,48730(3)	0,20428(3)	1/4
B-Ho₂OF₂Se				
Ho1	(6h)	0,12027(4)	0,51297(4)	1/4
Ho2	(6h)	0,23243(4)	0,28756(4)	1/4
F1	(6h)	0,1961(9)	0,0956(6)	1/4
F2	(6h)	0,0650(6)	0,3152(6)	1/4
O	(6h)	0,4300(6)	0,4153(6)	1/4
Se	(6h)	0,48821(9)	0,20543(9)	1/4

Tab. 82: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (U_{ij}/pm²) für die Oxidfluoridselenide B-M₂OF₂Se (M = Gd, Ho)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
B-Gd₂OF₂Se						
Gd1	299(4)	315(4)	274(5)	0	0	155(3)
Gd2	351(4)	316(4)	276(5)	0	0	178(3)
F1	319(46)	397(51)	276(62)	0	0	166(40)
F2	186(34)	262(37)	289(54)	0	0	119(30)
O	258(45)	289(46)	100(51)	0	0	134(38)
Se	291(7)	288(7)	256(9)	0	0	148(6)
B-Ho₂OF₂Se						
Ho1	120(2)	144(2)	171(3)	0	0	67(2)
Ho2	201(3)	138(2)	196(4)	0	0	87(2)
F1	200(30)	156(28)	205(46)	0	0	99(24)
F2	135(28)	159(28)	238(49)	0	0	59(23)
O	80(28)	87(28)	108(45)	0	0	33(23)
Se	125(4)	108(4)	165(7)	0	0	64(3)

Tab. 83: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) und Winkel (φ /grd) in den Oxidfluoridseleniden B-M₂OF₂Se (M = Gd, Ho)

Abstände		B-Gd ₂ OF ₂ Se d / pm	B-Ho ₂ OF ₂ Se d / pm
M1 – O	(2×)	227,6	225,9
M1 – O'	(1×)	232,5	227,4
M1 – F2	(2×)	239,2	235,3
M1 – Se	(2×)	304,1	299,4
M1 – Se'	(2×)	304,5	301,0
M2 – O	(1×)	240,1	231,0
M2 – F1	(1×)	233,9	235,1
M2 – F1'	(2×)	243,8	242,7
M2 – F2	(2×)	240,1	233,9
M2 – F2'	(1×)	243,1	243,4
M2 – Se	(2×)	308,9	304,2
M1 – M1	(2×)	364,6	356,8
M1 – M1'	(2×)	379,3	372,1
M1 – M1''	(2×)	441,7	439,2
M1 – M2	(2×)	383,8	376,1
M1 – M2'	(1×)	395,9	389,6
M1 – M2''	(1×)	402,5	396,4
M2 – M1	(2×)	383,8	376,1
M2 – M1'	(1×)	395,9	389,6
M2 – M1''	(1×)	402,5	396,4
M2 – M2	(2×)	379,3	372,1
M2 – M2'	(4×)	402,8	398,1
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
Winkel		φ / grd	φ / grd
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
M2 – F1 – M2	(2×)	114,9	112,8
M2 – F1 – M2'	(1×)	102,1	100,1
M1 – F2 – M2	(2×)	106,4	106,5
M1 – F2 – M2'	(1×)	113,2	111,8
M2 – F2 – M2	(1×)	104,4	105,4
M1 – F2 – M2'	(2×)	113,0	113,0
M1 – O – M1	(2×)	104,8	103,8
M1 – O – M1'	(1×)	112,9	110,9
M1 – O – M2	(2×)	110,2	110,8
M1 – O – M2'	(1×)	113,8	116,4

Tab. 84: Motive der gegenseitigen Zuordnung in den Oxidfluoridseleniden
 $B-M_2OF_2Se$ ($M = Gd, Ho$)

	F1	F2	O	Se	CN
M1	0 / 0	1 / 1	3 / 3	4 / 4	8
M2	3 / 3	3 / 3	1 / 1	2 / 2	9
CN	3	4	4	6	

3.7 Fluoridselenid-Oxotantalate(V) der Selten-Erd-Elemente

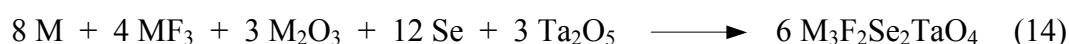
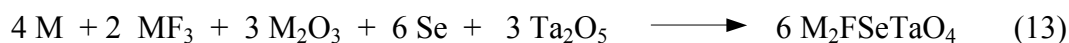
3.7.1 Vorbemerkungen

Die bei den Synthesen von Selten-Erd(III)-Oxidfluoridsulfiden und -Oxidfluoridseleniden gesammelten Erfahrungen im Umgang mit fluoridhaltigen Verbindungen durch die Wahl geeigneter Ampullenmaterialien und den Einsatz von Alkalihalogenidschmelzen als Flussmittel zur Absenkung der Reaktions- und Kristallisationstemperatur lassen sich auf die Synthese von Fluoridselenid-Oxotantalaten(V) vom Formeltyp $M_2FSeTaO_4$ ($M = La$) und $M_3F_2Se_2TaO_4$ ($M = La, Nd$) übertragen. Gleichzeitig sollte damit die Einwirkung der Edukte bei der Synthese von Fluorid- und Oxidfluorid-Chalkogeniden auf oxidisch kontaminierte Tantalampullenwände simuliert werden. Das dabei erhaltene, bisher unbekannte $La_3F_2Se_2TaO_4$ kristallisiert isotyp zur zufällig entdeckten, formal gleichen Niobverbindung $La_3F_2Se_2NbO_4$ [72]. Ferner existiert auch eine strukturell eng verwandte Verbindung mit der Zusammensetzung $La_2FSeTaO_4$, die bei $850^\circ C$ aus einer Natriumchlorid-Schmelze entsteht, wenn formal entsprechend weniger $LaFSe$ zugegeben wird. Beide Strukturtypen ähneln sich sehr in ihrem Aufbau. Es ist damit erstmals die gezielte Synthese von Selten-Erd-Oxotantalaten(V) gelungen, die zusätzlich noch Fluor und Selen enthalten.

3.7.2 Synthese der Fluoridselenid-Oxotantalate(V)

$M_2FSeTaO_4$ und $M_3F_2Se_2TaO_4$

Die Verbindungen mit den Zusammensetzungen $M_2FSeTaO_4$ ($M = La$) und $M_3TaO_4F_2Se_2$ ($M = La, Nd$) lassen sich durch Umsetzung des entsprechenden Metalls ($M = La$ bzw. Nd) mit Metalltrifluorid (MF_3), -sesquioxid (M_2O_3), Selen (Se) und Tantaloxid (Ta_2O_5) in den jeweiligen stöchiometrischen Mengen unter Zugabe von Natriumchlorid als Flussmittel erhalten:



Als Reaktionsbehälter eignen sich quarzglasummantelte, evakuierte Tantalampullen, die unter Schutzgas befüllt und anschließend mit einer Lichtbogenschweißanlage gasdicht verschlossen werden. Die Reaktionen laufen bei 850°C innerhalb von 7 Tagen quantitativ ab. Bei allen drei Verbindungen fallen nahezu farblose, nadelförmige Kristalle an, die sich für eine Einkristallröntgenstrukturuntersuchung anbieten. Die gesammelten Daten sind in den Kapiteln 3.7.4 und 3.7.5 angegeben.

3.7.3 Kristallstrukturen der Fluoridselenid-Oxotantalate(V)

$M_2FSeTaO_4$ (M = La) und $M_3F_2Se_2TaO_4$ (M = La, Nd)

In den beiden verwandten Kristallstrukturen von $La_2FSeTaO_4$ und $M_3F_2Se_2TaO_4$ (M = La, Nd) sind verzerrte $[TaO_5Se]$ -Oktaeder enthalten, welche über gemeinsame, *trans*-ständige Sauerstoffteilchen zu eindimensionalen Ketten entlang der b-Achse verknüpft sind. Dabei weisen sämtliche Se^{2-} -Liganden eine isotaktische Orientierung auf (Abb. 95). In $M_3F_2Se_2TaO_4$ (M = La, Nd) liegen drei unterschiedlich koordinierte Selten-Erd(III)-Kationen in Form zweier dreifach überkappter trigonaler Prismen $[(M1)O_5FSe_3]$ und $[(M2)O_2F_5Se_3]$ und eines einfach überkappten quadratischen Antiprismas $[(M3)O_3FSe_5]$ vor (vgl. Abb. 94). M1 ist von drei Selen-, einem Fluor- und fünf Sauerstoffatomen koordiniert, M2 wird von zwei Selen-, fünf Fluor- und zwei Sauerstoffatomen umgeben. M3 besitzt eine durch ein Fluor- und drei Sauerstoffatome gebildete Prismengrundfläche und eine aus vier Selen-Teilchen gebildeten Deckfläche, welche von einem weiteren Selen-Teilchen überkappt ist. Abbildung 94 zeigt die einzelnen Koordinationsfiguren und beim Vergleich mit der MFSe-ärmeren Verbindung $M_2FSeTaO_4$ fällt auf, dass dort nur zwei unterschiedliche Kationen-Koordinationsfiguren (M1 und M2) auftreten, wobei das Koordinationspolyeder um M3 vollständig wegfällt. Zudem verfügt M2 in der fluoridärmeren Verbindungsklasse $M_2FSeTaO_4$ nicht mehr über fünf benachbarte Fluoratome, sondern nur noch über zwei, wobei die wegfallenden jeweils durch Sauerstoff ersetzt werden. Weitere Strukturelemente bilden die mit Se^{2-} -Anionen zentrierten quadratischen Pyramiden aus M^{3+} -Kationen, welche über Kanten zu Ketten verknüpft sind, die ebenfalls parallel zur b-Richtung verlaufen. In $La_2FSeTaO_4$ sind zwei, in $La_2FSeTaO_4$ vier dieser Ketten über Kanten zu Bändern verknüpft (siehe Abb. 90 und 92). Aufgrund nahezu gleichgroßer Kationenradien [32] von rund 64 pm für Nb^{5+} und Ta^{5+} unterscheidet sich die

Elementarzellaabmessung der tantalhaltigen Verbindung $\text{La}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$ ($a = 1132,7$; $b = 399,8$ und $c = 1811,7$ pm) erwartungsgemäß nur in geringem Maße von den Gitterparametern der niobhaltigen $\text{La}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{NbO}_4$ ($a = 1129,0$; $b = 400,1$ und $c = 1806,2$ pm) [72]. Neben dem Wegfall einer Selten-Erd-Kationen- und einer Selen-Anionen-Position trägt auch der Wegfall einer Fluorid-Lage in $\text{La}_2\text{FSeTaO}_4$ zu einer Verkleinerung gegenüber der formal um eine Formeleinheit an LaFSe reicheren Verbindungen $\text{La}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$ bei. In $\text{La}_2\text{FSeTaO}_4$ liegt deshalb unter Verlust der tetraedrisch koordinierten Fluorid-Position nur noch ein leicht aus der Ebene ausgelenktes ($45,3$ pm in $\text{La}_2\text{FSeTaO}_4$, $48,3$ pm in $\text{La}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$ und $44,6$ pm in $\text{Nd}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$), trigonal durch Selten-Erd-Kationen koordiniertes Fluorid-Teilchen vor (Abb. 97).

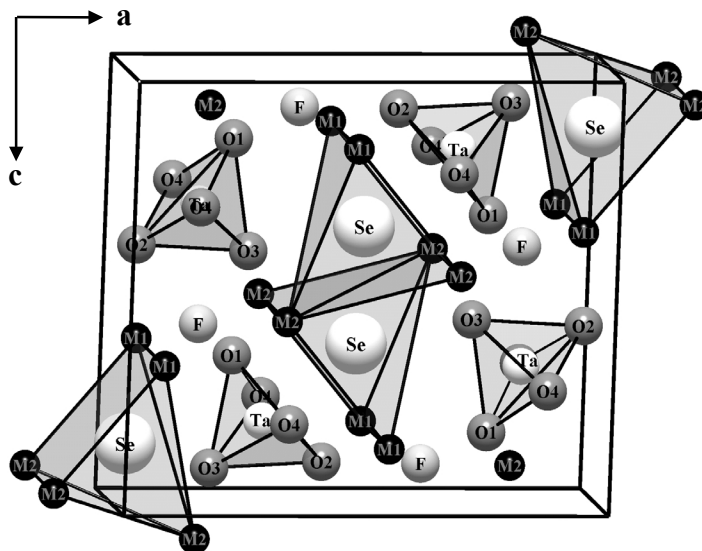


Abb. 89: $\text{M}_2\text{FSeTaO}_4$: Blick auf die Elementarzelle entlang $[010]$

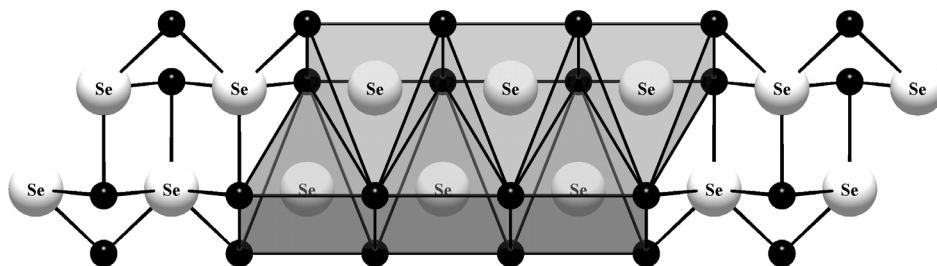


Abb. 90: $\text{M}_2\text{FSeTaO}_4$: Blick auf einen Doppelstrang kantenverknüpfter selenzentrierter quadratischer Pyramiden aus M^{3+} -Kationen

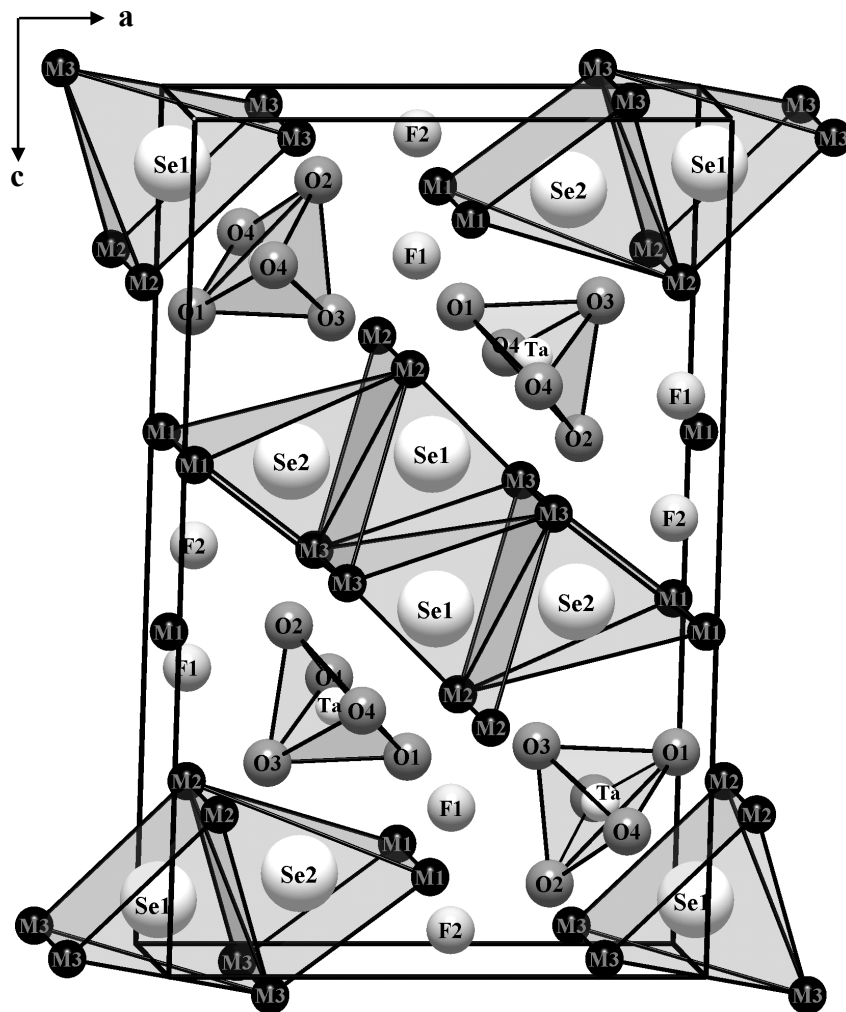


Abb. 91: $M_3F_2Se_2TaO_4$: Blick auf die Elementarzelle entlang $[010]$

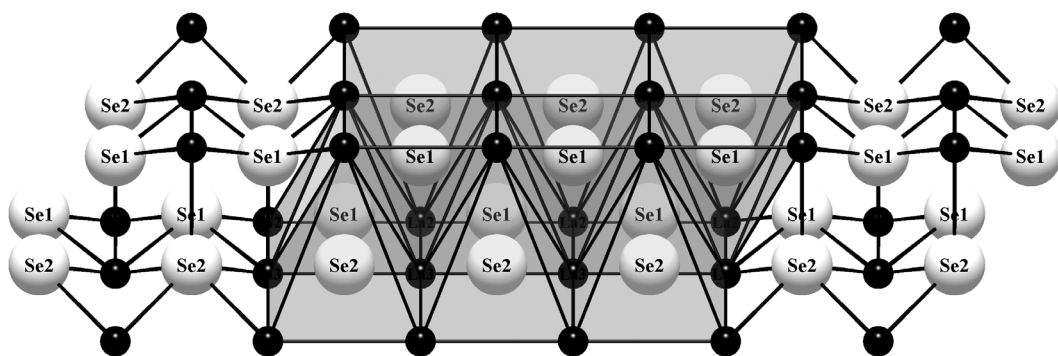


Abb. 92: Blick auf einen Vierfachstrang kantenverknüpfter selenzentrierter quadratischer Pyramiden aus M^{3+} -Kationen

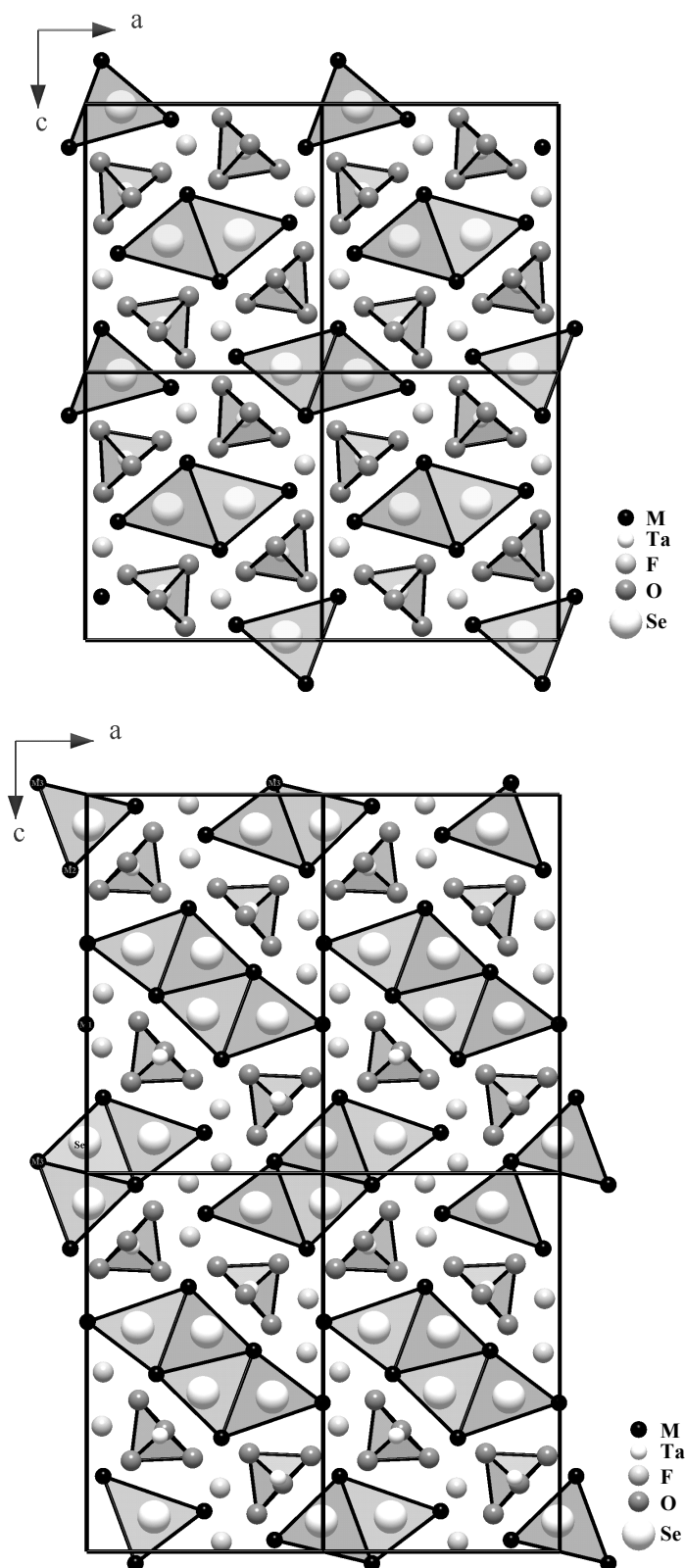


Abb. 93: Vergleich der Kristallstrukturen von $M_2FSeTaO_4$ ($M = La$) (*oben*) und $M_3F_2Se_2TaO_4$ ($M = La, Nd$) (*unten*) als (010)-Projektionen

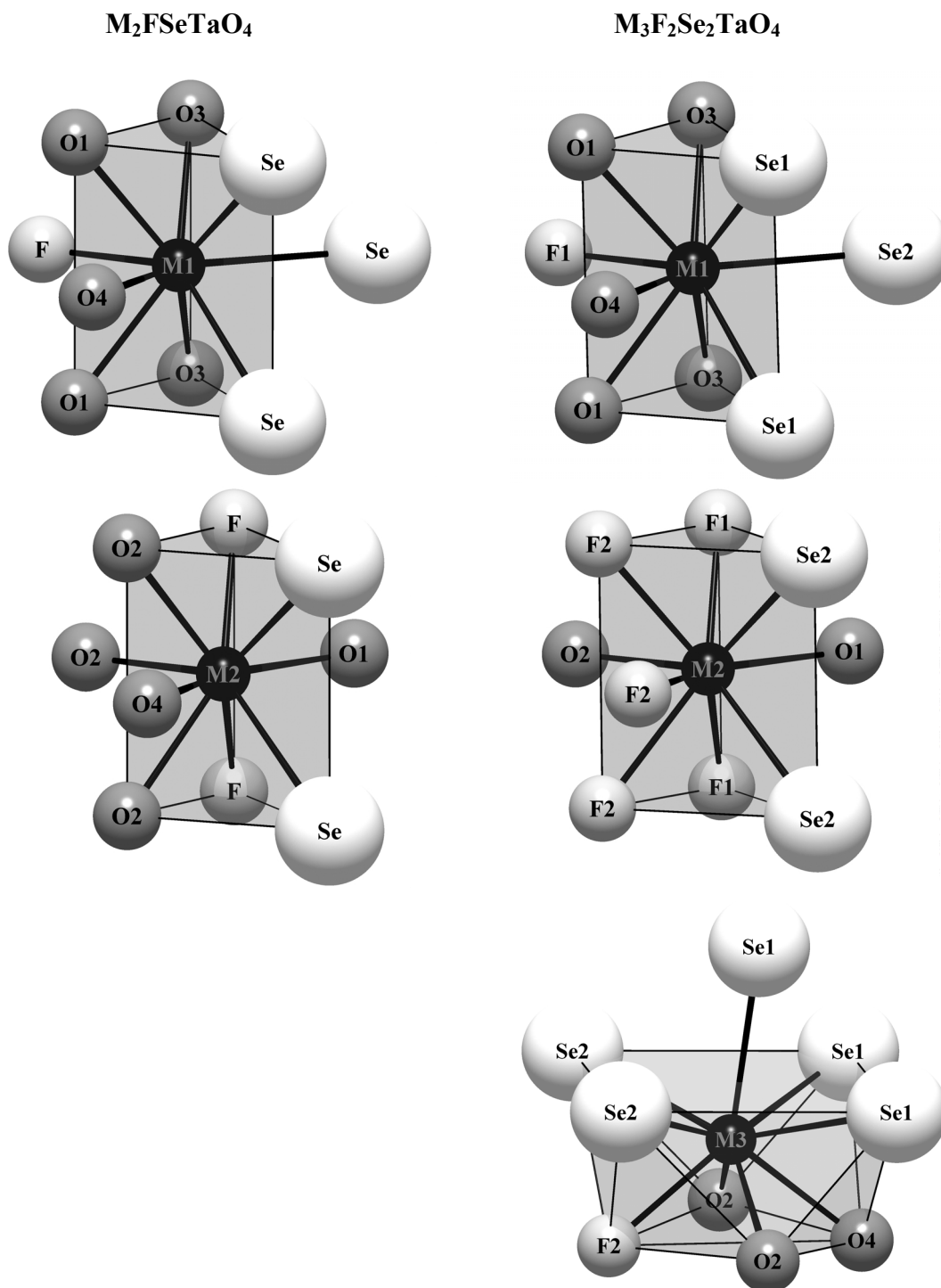


Abb. 94: Vergleich der M³⁺-Koordinationspolyeder in M₂FSeTaO₄ (M = La) (*links*) und M₃F₂Se₂TaO₄ (M = La, Nd) (*rechts*)

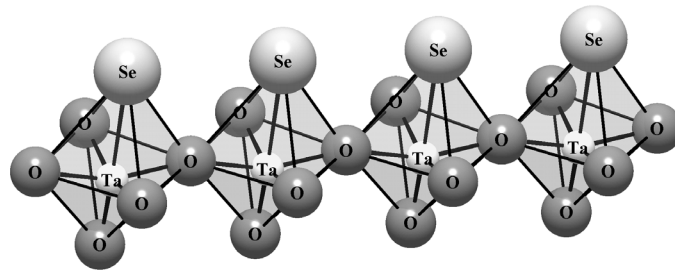


Abb. 95: $M_2FSeTaO_4$ und $M_3F_2Se_2TaO_4$: Koordination von Tantal in der Form sauerstoffverbrückter $[TaO_5Se]$ -Oktaeder

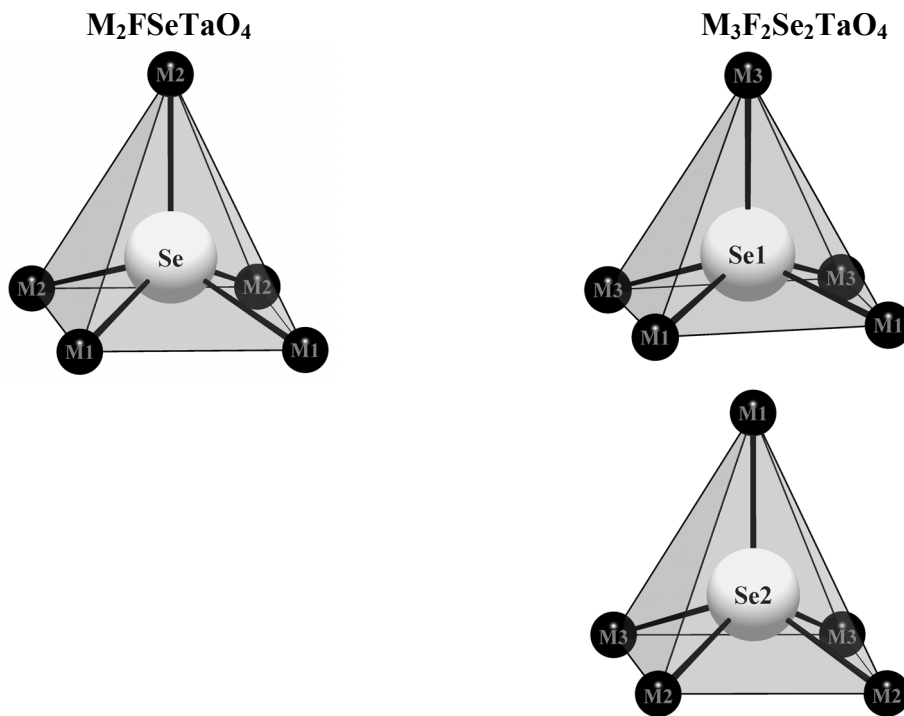


Abb. 96: Vergleich der Se^{2-} -Koordinationspolyeder in $M_2FSeTaO_4$ ($M = La$) (*links*) und $M_3F_2Se_2TaO_4$ ($M = La, Nd$) (*rechts*)

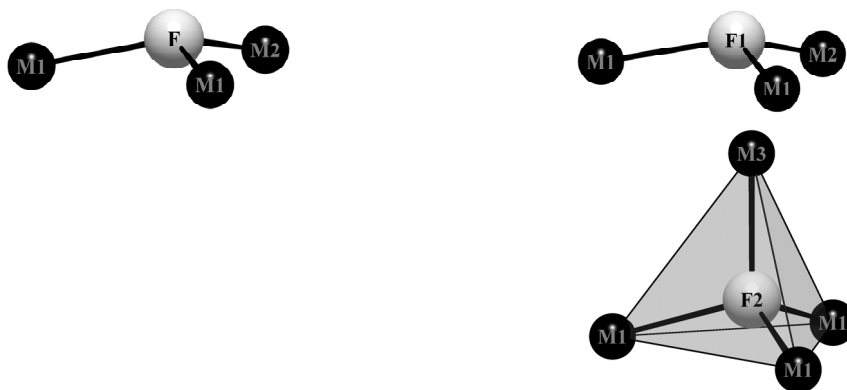


Abb. 97: Vergleich der F^- -Koordinationspolyeder in $M_2FSeTaO_4$ ($M = La$) (*links*) und $M_3F_2Se_2TaO_4$ ($M = La, Nd$) (*rechts*)

3.7.4 Strukturdaten für $\text{La}_2\text{FSeTaO}_4$

Tab. 85: Kristallographische Daten für $\text{La}_2\text{FSeTaO}_4$ und deren Bestimmung

Kristallographische Daten

Kristallsystem:	orthorhombisch
Raumgruppe:	Pnma (Nr. 62)
Gitterkonstanten (in pm):	a = 1146,51(6) b = 394,97(2) c = 1281,16(7)
Zahl der Formeleinheiten (Z):	4
berechnete Dichte ($D_x / \text{g cm}^{-3}$):	7,107
molares Volumen ($V_m / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$):	87,343

Messparameter

Messgerät:	Einkristalldiffraktometer IPDS
verwendete Strahlung:	Mo-K α (Graphitmonochromator; $\lambda = 71,07 \text{ pm}$)
F(000):	1048
Messbereich:	$-17 \leq h \leq 17$ $-5 \leq k \leq 5$ $-19 \leq l \leq 19$
Messgrenze ($2\Theta_{\text{max}} / \text{grd}$):	65,73
Absorptionskoeffizient (μ / mm^{-1}):	39,50

Datenreduktion

gemessene Reflexe:	8369
davon symmetrieunabhängig:	1127
Absorptionskorrektur:	Programm X-SHAPE [11]
R_{int} ; R_{σ} :	0,083; 0,068
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$:	860

Strukturverfeinerung

Strukturlösung und -verfeinerung:	Programmpaket SHELX-97 [13]
R_1 (mit 4σ -Schranke); wR_2 :	0,060 (0,039); 0,078
Goof:	0,962
Extinktion ($\text{g} / 10^{-4}$):	13(2)
Restelektronendichten	max: 2,61
($\rho(e^-)$ in 10^{-6} pm^{-3})	min: -2,85

Tab. 86: Lageparameter für $\text{La}_2\text{FSeTaO}_4$

Atom	Lage	x / a	y / b	z / c
La1	(4c)	0,43145(7)	$\frac{1}{4}$	0,33783(6)
La2	(4c)	0,13818(7)	$\frac{1}{4}$	0,55757(6)
F	(4c)	0,4261(7)	$\frac{1}{4}$	0,1534(6)
Se	(4c)	0,1512(1)	$\frac{1}{4}$	0,0116(1)
Ta	(4c)	0,32931(5)	$\frac{1}{4}$	0,82284(4)
O1	(4c)	0,4378(8)	$\frac{1}{4}$	0,7180(7)
O2	(4c)	0,1780(8)	$\frac{1}{4}$	0,7578(7)
O3	(4c)	0,4227(8)	$\frac{1}{4}$	0,9500(7)
O4	(4c)	0,1948(8)	$\frac{1}{4}$	0,3496(7)

Tab. 87: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für $\text{La}_2\text{FSeTaO}_4$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
La1	66(3)	42(4)	77(3)	0	-2(2)	0
La2	64(3)	34(4)	84(3)	0	1(2)	0
F	114(37)	77(47)	42(31)	0	4(26)	0
Se	85(6)	61(8)	105(6)	0	3(4)	0
Ta	43(2)	27(3)	64(2)	0	-1(2)	0
O1	59(39)	91(59)	61(40)	0	-13(30)	0
O2	83(40)	76(60)	112(44)	0	-67(35)	0
O3	54(40)	97(56)	82(43)	0	-5(31)	0
O4	79(41)	69(56)	105(45)	0	-22(34)	0

Tab. 88: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) und Winkel (\angle /grd) in $\text{La}_2\text{FSeTaO}_4$

Abstände		d / pm	Winkel		\angle / grd
La1 – F	(1 \times)	236,4	La1 – F – La2	(2 \times)	120,7
La1 – O1	(2 \times)	258,0	La2 – F – La2	(1 \times)	108,1
La1 – O2	(2 \times)	255,5	La1 – Se – La1	(1 \times)	78,5
La1 – O4	(1 \times)	271,7	La1 – Se – La1'	(2 \times)	101,1
La1 – Se	(2 \times)	312,3	La1 – Se – La2	(2 \times)	88,3
La1 – Se'	(1 \times)	317,3	La1 – Se – La2'	(2 \times)	119,4
La2 – F	(2 \times)	243,9	La1 – Se – La2''	(2 \times)	139,1
La2 – O2	(1 \times)	260,6	La2 – Se – La2	(1 \times)	76,9
La2 – O3	(1 \times)	247,2	La1 – Se – Ta	(2 \times)	69,6
La2 – O3'	(2 \times)	250,7	La1' – Se – Ta	(1 \times)	167,6
La2 – O4	(1 \times)	274,2	La2 – Se – Ta	(2 \times)	69,6
La2 – Se	(2 \times)	317,7	La1 – O1 – La1	(1 \times)	99,9
Ta – Se	(1 \times)	316,5	La1 – O1 – Ta	(2 \times)	126,7
Ta – O1	(1 \times)	183,1	La1 – O2 – La1	(1 \times)	101,3
Ta – O2	(1 \times)	192,5	La1 – O2 – La2	(2 \times)	108,0
Ta – O3	(1 \times)	194,9	La1 – O2 – Ta	(2 \times)	105,6
Ta – O4	(2 \times)	202,3	La2 – O2 – Ta	(1 \times)	125,8
La1 – La1	(2 \times)	395,0	La2 – O3 – La2	(1 \times)	103,9
La1 – La2	(2 \times)	417,5	La2 – O3 – La2'	(2 \times)	107,4
La1 – Ta	(2 \times)	358,8	La2 – O3 – La2''	(2 \times)	107,8
La1 – Ta'	(2 \times)	395,7	La2 – O3 – Ta	(1 \times)	121,1
La2 – La1	(2 \times)	317,5	La1 – O4 – La2	(1 \times)	106,9
La2 – La2	(2 \times)	395,0	La1 – O4 – Ta	(2 \times)	97,3
La2 – Ta	(2 \times)	316,7	La2 – O4 – Ta	(2 \times)	97,6
La2 – Ta'	(1 \times)	385,9	Ta – O4 – Ta	(2 \times)	154,9

Tab. 89: Motive der gegenseitigen Zuordnung in $\text{La}_2\text{FSeTaO}_4$

	Se	F	O1	O2	O3	O4	CN
La1	3 / 3	1 / 1	2 / 2	2 / 2	0 / 0	1 / 1	9
La2	2 / 2	2 / 2	0 / 0	1 / 1	3 / 3	1 / 1	9
Ta	1 / 1	0 / 0	1 / 1	1 / 1	1 / 1	2 / 2	6
CN	6	3	3	4	4	4	

3.7.5 Strukturdaten für $\text{La}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$ und $\text{Nd}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$

Tab. 90: Kristallographische Daten für die Fluoridselenid-Oxotantalate(V) $\text{M}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$ (M = La, Nd) und deren Bestimmung

Kristallographische Daten	$\text{La}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$	$\text{Nd}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$
Kristallsystem:	orthorhombisch	
Raumgruppe:	Pnma (Nr. 62)	
Gitterkonstanten (in pm):	a = 1132,65(6) b = 399,84(2) c = 1811,66(9)	a = 1116,53(6) b = 393,24(2) c = 1742,21(9)
Zahl der Formeleinheiten (Z):	4	
berechnete Dichte ($D_x / \text{g cm}^{-3}$):	6,943	7,586
molares Volumen ($V_m / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$):	123,522	115,163
Messparameter		
Messgerät:	Einkristalldiffraktometer IPDS	
verwendete Strahlung:	Mo-K α (Graphitmonochromator; $\lambda = 71,07$ pm)	
F(000):	1448	1484
Messbereich:	$-14 \leq h \leq 14$ $-5 \leq k \leq 5$ $-23 \leq l \leq 23$	$-14 \leq h \leq 14$ $-5 \leq k \leq 5$ $-23 \leq l \leq 23$
Messgrenze ($2\Theta_{\max} / \text{grad}$):	54,89	55,75
Absorptionskoeffizient (μ / mm^{-1}):	37,47	43,80
Datenreduktion		
gemessene Reflexe:	14053	13384
davon symmetrieunabhängig:	1064	1003
Absorptionskorrektur:	Programm X-SHAPE [11]	
R_{int} ; R_{σ} :	0,069; 0,023	0,087; 0,056
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$:	1016	859
Strukturverfeinerung		
Strukturlösung und -verfeinerung:	Programmpaket SHELX-97 [13]	
R_1 (mit 4σ -Schranke); wR_2 :	0,028 (0,026); 0,063	0,050 (0,040); 0,069
Goof:	1,106	1,065
Extinktion ($\text{g} / 10^{-4}$):	4(1)	7(1)
Restelektronendichten : ($\rho(e^-)$ in 10^{-6}pm^{-3})	max.: 2,31 min.: -2,24	2,21 -1,98

Tab. 91: Lageparameter für $\text{La}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$ und $\text{Nd}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$

Atom	Lage	x / a	y / b	z / c
$\text{La}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$				
La1	(4c)	0,06964(5)	$\frac{1}{4}$	0,80062(3)
La2	(4c)	0,00332(5)	$\frac{1}{4}$	0,39302(3)
La3	(4c)	0,29418(5)	$\frac{1}{4}$	0,53090(3)
F1	(4c)	0,0637(5)	$\frac{1}{4}$	0,6685(3)
F2	(4c)	0,0701(5)	$\frac{1}{4}$	0,5260(3)
Se1	(4c)	0,00796(8)	$\frac{1}{4}$	0,08046(5)
Se2	(4c)	0,28475(8)	$\frac{1}{4}$	0,90838(5)
Ta	(4c)	0,19075(3)	$\frac{1}{4}$	0,19417(2)
O1	(4c)	0,3121(6)	$\frac{1}{4}$	0,2598(4)
O2	(4c)	0,0530(6)	$\frac{1}{4}$	0,2534(4)
O3	(4c)	0,2807(6)	$\frac{1}{4}$	0,0995(4)
O4	(4c)	0,3284(6)	$\frac{1}{4}$	0,6796(4)
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
$\text{Nd}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$				
Nd1	(4c)	0,06487(8)	$\frac{1}{4}$	0,80096(6)
Nd2	(4c)	0,00433(8)	$\frac{1}{4}$	0,39324(6)
Nd3	(4c)	0,29168(8)	$\frac{1}{4}$	0,53046(6)
F1	(4c)	0,059(1)	$\frac{1}{4}$	0,6709(7)
F2	(4c)	0,069(1)	$\frac{1}{4}$	0,5240(7)
Se1	(4c)	0,0093(2)	$\frac{1}{4}$	0,0795(1)
Se2	(4c)	0,2829(2)	$\frac{1}{4}$	0,9072(1)
Ta	(4c)	0,19484(6)	$\frac{1}{4}$	0,19515(4)
O1	(4c)	0,315(1)	$\frac{1}{4}$	0,2614(7)
O2	(4c)	0,056(1)	$\frac{1}{4}$	0,2562(7)
O3	(4c)	0,287(1)	$\frac{1}{4}$	0,0976(7)
O4	(4c)	0,324(1)	$\frac{1}{4}$	0,6782(7)

Tab. 92: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für $\text{La}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$ und $\text{Nd}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
$\text{La}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$						
La1	93(3)	72(3)	105(3)	0	4(2)	0
La2	92(3)	71(3)	115(3)	0	-6(2)	0
La3	92(3)	69(3)	114(3)	0	-6(2)	0
F1	134(25)	143(26)	144(26)	0	-29(22)	0
F2	81(23)	121(25)	133(25)	0	-46(19)	0
Se1	95(4)	96(4)	123(5)	0	-6(3)	0
Se2	98(4)	96(4)	130(4)	0	-4(3)	0
Ta	65(2)	64(2)	92(2)	0	1(1)	0
O1	143(32)	112(31)	125(31)	0	-50(24)	0
O2	125(31)	93(30)	120(30)	0	19(25)	0
O3	71(27)	62(30)	142(31)	0	-45(23)	0
O4	125(30)	43(29)	124(28)	0	2(24)	0
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>						
$\text{Nd}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$						
Nd1	284(4)	264(5)	280(5)	0	2(4)	0
Nd2	293(5)	258(5)	265(5)	0	12(3)	0
Nd3	267(4)	283(5)	289(5)	0	4(3)	0
F1	378(53)	240(53)	299(51)	0	124(42)	0
F2	470(69)	342(73)	310(61)	0	-52(53)	0
Se1	290(8)	305(10)	262(8)	0	-18(6)	0
Se2	295(8)	307(10)	283(9)	0	-5(7)	0
Ta	267(3)	256(4)	247(3)	0	4(3)	0
O1	198(52)	365(73)	329(67)	0	16(46)	0
O2	297(61)	291(70)	445(76)	0	-152(56)	0
O3	471(74)	240(67)	285(67)	0	-39(57)	0
O4	361(65)	215(61)	284(66)	0	88(50)	0

Tab. 93: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) und Winkel (\sphericalangle /grad) in
 $\text{La}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$ und $\text{Nd}_3\text{F}_2\text{Se}_2\text{TaO}_4$

Abstände	M = La		M = Nd		Winkel	M = La		M = Nd	
		d / pm		d / pm			\sphericalangle / grad		\sphericalangle / grad
M1 – F1	(1×)	239,5		226,7	M1 – F1 – M2	(2×)	118,1		118,6
M1 – O1	(2×)	251,8		247,5	M2 – F1 – M2	(1×)	112,0		112,0
M1 – O2	(2×)	262,4		258,6	M2 – F2 – M2	(2×)	116,1		116,0
M1 – O4	(1×)	275,6		271,2	M2 – F2 – M2'	(1×)	99,7		99,7
M1 – Se1	(2×)	306,8		298,1	M2 – F2 – M3	(2×)	107,4		107,0
M1 – Se2	(1×)	312,2		305,8	M2 – F2 – M3'	(1×)	109,4		110,2
M2 – F1	(2×)	241,1		237,1	M1 – Se1 – M1	(1×)	81,3		82,5
M2 – F2	(1×)	252,5		239,0	M1 – Se1 – M3	(2×)	89,5		88,5
M2 – F2'	(2×)	261,5		257,2	M1 – Se1 – M3'	(2×)	103,3		102,4
M2 – O2	(1×)	259,1		245,7	M1 – Se1 – M3''	(2×)	145,3		144,4
M2 – O3	(1×)	252,5		243,1	M3 – Se1 – M3	(1×)	79,3		79,1
M2 – Se2	(2×)	313,6		309,3	M3 – Se1 – M3'	(2×)	111,5		113,2
M3 – F2	(1×)	254,0		248,9	M1 – Se1 – Ta	(2×)	73,0		73,3
M3 – O3	(2×)	250,2		245,1	M3 – Se1 – Ta	(2×)	72,3		71,2
M3 – O4	(1×)	272,2		259,9	M3 – Se1 – Ta'	(1×)	174,9		174,1
M3 – Se1	(2×)	313,5		308,8	M1 – Se2 – M2	(2×)	122,8		124,3
M3 – Se1'	(1×)	315,2		309,4	M1 – Se2 – M3	(2×)	102,8		102,1
M3 – Se2	(2×)	311,8		302,8	M2 – Se2 – M2	(1×)	79,2		78,9
Ta – O1	(1×)	181,7		177,4	M2 – Se2 – M3	(2×)	82,8		81,6
Ta – O2	(1×)	189,4		187,8	M2 – Se2 – M3'	(2×)	133,7		132,8
Ta – O3	(1×)	199,5		198,7	M3 – Se2 – M3	(1×)	79,8		81,0
Ta – O4	(2×)	202,8		200,0	M1 – O1 – M1	(1×)	105,1		105,2
Ta – Se1	(1×)	292,1		289,0	M1 – O1 – Ta	(2×)	126,5		126,2
Ta – M1	(2×)	356,4		350,4	M1 – O2 – M1	(1×)	99,3		99,0
Ta – M2	(1×)	387,7		378,3	M1 – O2 – M2	(2×)	104,4		104,5
Ta – M3	(2×)	357,4		348,2	M1 – O2 – Ta	(2×)	103,0		102,3
Ta – Ta	(2×)	399,8		393,2	M2 – O2 – Ta	(1×)	137,1		138,1
M1 – M1	(2×)	399,8		393,2	M2 – O3 – M3	(2×)	111,4		112,9
M1 – M2	(2×)	412,2		398,9	M3 – O3 – M3	(1×)	106,1		106,7
M1 – M3	(1×)	436,5		423,4	M2 – O3 – Ta	(1×)	117,6		117,5
M2 – M2	(2×)	399,8		393,2	M3 – O3 – Ta	(2×)	104,7		102,8
M2 – M3	(2×)	413,4		400,1	M1 – O4 – M3	(1×)	105,7		105,7
M3 – M3	(2×)	399,8		393,2	M1 – O4 – Ta	(2×)	95,1		94,9
					M3 – O4 – Ta	(2×)	96,5		97,6
					Ta – O4 – Ta	(1×)	160,6		159,0

Tab. 94: Motive der gegenseitigen Zuordnung in den Fluoridselenid-Oxotantalaten vom Typ $M_3F_2Se_2TaO_4$

	Se1	Se2	F1	F2	O1	O2	O3	O4	CN
M1	2 / 2	1 / 1	1 / 1	0 / 0	2 / 2	2 / 2	0 / 0	1 / 1	9
M2	0 / 0	2 / 2	2 / 2	3 / 3	0 / 0	1 / 1	1 / 1	0 / 0	9
M3	3 / 3	2 / 2	0 / 0	1 / 1	0 / 0	0 / 0	2 / 2	1 / 1	9
Ta	1 / 1	0 / 0	0 / 0	0 / 0	1 / 1	1 / 1	1 / 1	2 / 2	6
CN	6	5	3	3	3	4	4	4	

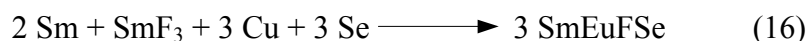
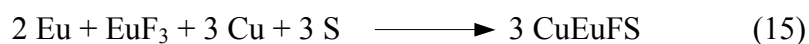
3.8 Die Kupfer(I)-Selten-Erd(II)-Fluoridchalkogenide: CuEuFS und CuSmFSe

3.8.1 Vorbemerkungen

Die zu Beginn dieser Arbeit durchgeführten Umsetzungen von Selten-Erd-Metall, Selten-Erd-Trifluorid und Schwefel zu Selten-Erd(III)-Fluoridsulfiden (MFS; M = Sc, Y, La; Ce – Lu) haben gezeigt, dass sich auch zweiwertige Kationen in einer Matrix aus F⁻- und S²⁻-Anionen stabilisieren lassen, wie z. B. im Formeltyp M₃F₄S₂ (M = Sm, Eu, Yb) [5]. Mit der Kenntnis, dass die Barium-Verbindungen BaCuFCh (Ch = S, Se) [73] leicht zugänglich sind, lagen Versuche zur Synthese von CuEuFS nahe, zudem man mit CuMOS (M = Pr) [74] eine weitere Verbindungsklasse kennt, in der eine aufgefüllte PbFCl-Struktur realisiert ist, welche auch für CuEuFS zu erwarten stand. Ebenfalls konnte mit CuSmFSe eine strukturanaloge Selenverbindung erhalten werden.

3.8.2 Synthese von CuEuFS und CuSmFSe

Durch Umsetzung von Selten-Erd-Metall (Eu, Sm), Selten-Erd-Trifluorid (EuF₃, SmF₃), Kupfer (Cu) und Schwefel (S) bzw. Selen (Se) im molaren Verhältnis von 2 : 1 : 3 : 3 in verschweißten Platinampullen werden unter Verwendung von Natriumchlorid (NaCl) als Flussmittel innerhalb von sieben Tagen bei 850°C smaragdgrüne, plättchenförmige Einkristalle von CuEuFS und CuSmFSe mit quadratischer Grundfläche erhalten.



Anhand der erhaltenen, luft- und feuchtigkeitsunempfindlichen Kristalle wurde jeweils eine Einkristallröntgenstrukturuntersuchung durchgeführt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Kapitel 3.8.4 angegeben.

3.8.3 Strukturbeschreibung von CuEuFS und CuSmFSe

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 [73] im aufgefüllten PbFCl-Typ kristallisieren. Es liegt demnach eine anionische Teilstruktur gemäß $\infty^2 \{[\text{EuF}_{4/4}\text{S}_{4/4}]^-\}$ mit Eu^{2+} in quadratisch-antiprismatischer Koordination von je vier F^- - und S^{2-} -Anionen vor ($d(\text{Eu}-\text{F}) = 247 \text{ pm}$, $d(\text{Eu}-\text{S}) = 313 \text{ pm}$). Zum Ladungsausgleich sind Cu^+ -Kationen in die Tetraederlücken zwischen den S^{2-} -Doppelschichten eingelagert ($d(\text{Cu}-\text{S}) = 243 \text{ pm}$). CuEuFS lässt sich auch als Schichtstruktur auffassen, in der anionische Schichten $\infty^2 \{[\text{CuS}_{4/4}]\}$ mit analogen kationischen der Art $\infty^2 \{[\text{FEu}_{4/4}]^+\}$ entlang (001) alternierend gestapelt sind, die aus $[\text{CuS}_4]$ - bzw. $[\text{FEu}_4]$ -Tetraedern mit jeweils vier verknüpfenden Kanten bestehen. Vergleichbare Verhältnisse liegen auch in der isotypen selenhaltigen Verbindung CuSmFSe vor, mit Abständen von 247 pm ($d(\text{Sm}-\text{F})$), 327 pm ($d(\text{Sm}-\text{Se})$) und 253 pm ($d(\text{Cu}-\text{Se})$).

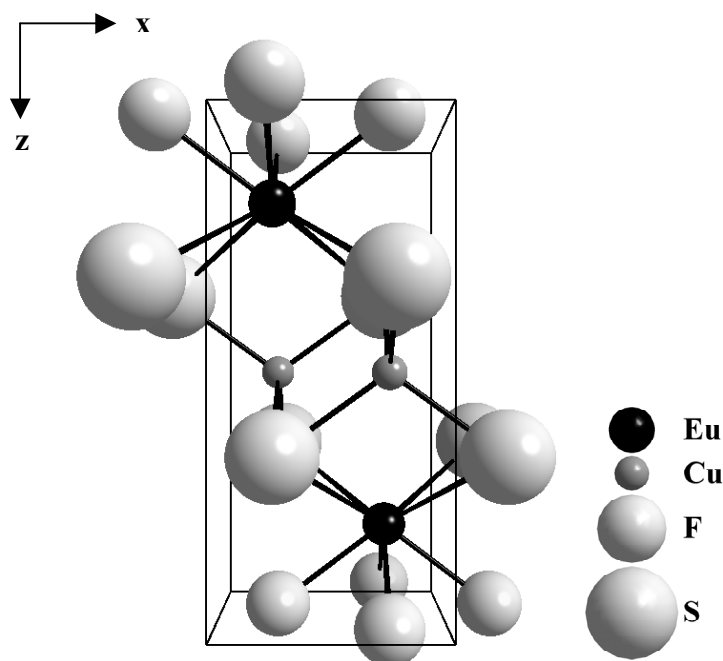


Abb. 98 Perspektivische Ansicht einer Elementarzelle der tetragonalen Kristallstruktur von CuEuFS. Die anionischen Koordinationen von Cu^+ und Eu^{2+} sind für einen besseren Überblick hervorgehoben.

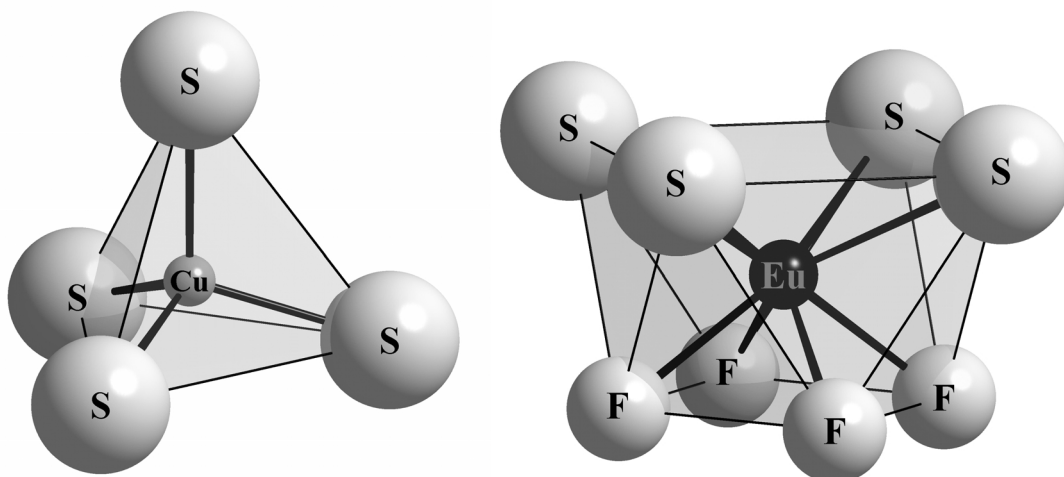


Abb. 99 Kationenkoordinationspolyeder in CuEuFS: Cu^+ ist tetraedrisch von vier S^{2-} -Anionen umgeben, Eu^{2+} ist quadratisch-antiprismatisch von vier F^- und vier S^{2-} umgeben.

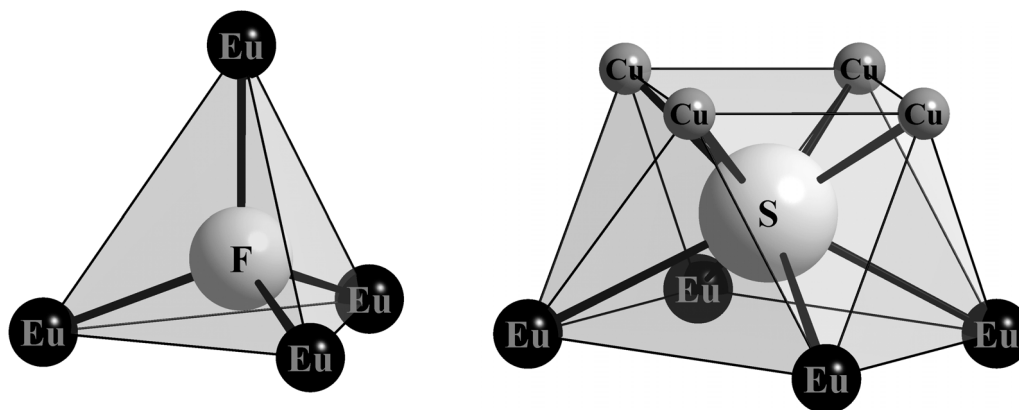


Abb. 100 Anionenkoordinationspolyeder in CuEuFS: F^- ist tetraedrisch von vier Eu^{2+} -Kationen umgeben, S^{2-} quadratisch-antiprismatisch von je vier Cu^+ - und Eu^{2+} -Kationen.

3.8.4 Strukturdaten für CuEuFS und CuSmFSe

Tab. 95: Kristallographische Daten und deren Bestimmung für CuEuFS und CuSmFSe

Kristallographische Daten	CuEuFS	CuSmFSe
Kristallsystem:	tetragonal	
Raumgruppe:	P4/nmm (Nr. 129)	
Gitterkonstanten (a / pm):	394,74(3)	405,81(3)
(c / pm):	864,25(6)	881,32(7)
Zahl der Formeleinheiten (Z):	2	
berechnete Dichte (D_x / g cm ⁻³):	6,574	7,136
molares Volumen (V_m / cm ³ mol ⁻¹):	134,667	145,137
Messparameter		
Messgerät:	κ-CCD (Fa. Nonius)	
verwendete Strahlung:	Mo-Kα ($\lambda = 71,07$ pm)	
F(000):	234	268
Messbereich:	$-7 \leq h \leq 7$ $-7 \leq k \leq 5$ $-15 \leq l \leq 15$	$-8 \leq h \leq 8$ $-8 \leq k \leq 8$ $-19 \leq l \leq 19$
Messgrenze ($2\Theta_{\max}$ / grd):	80,25	100,27
Absorptionskoeffizient (μ / mm ⁻¹):	31,43	39,61
Datenreduktion		
gemessene Reflexe:	4273	5713
davon symmetrieunabhängig:	295	504
Absorptionskorrektur:	Programm X-SHAPE [11]	
R_{int} ; R_{σ} :	0,081; (0,025)	0,069; (0,027)
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$:	287	424
Strukturverfeinerung		
Strukturlösung und -verfeinerung:	Programmpaket SHELX-97 [13]	
R_1 (mit 4σ -Schranke):	0,023 (0,022)	0,043 (0,035)
w R_2 :	0,056	0,091
Goof:	1,141	1,098
Extinktion (g / 10 ⁻⁴):	5955(261)	669(51)
Restelektronendichten :	max.: 1,87	2,83
($\rho(e^-)$ in 10 ⁻⁶ pm ⁻³)	min.: -1,73	-2,68

Tab. 96: Lageparameter für CuEuFS und CuSmFSe

Atom	Lage	x / a	y / b	z / c
CuEuFS				
Cu	(2b)	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
Eu	(2c)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,17192(2)
F	(2a)	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0
S	(2c)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,66466(11)
CuSmFSe				
Cu	(2b)	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
Sm	(2c)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,16395(4)
F	(2a)	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0
Se	(2c)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,67113(10)

Tab. 97: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter (U_{ij} in pm^2) für CuEuFS und CuSmFSe

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
CuEuFS						
Cu	200(2)	U_{11}	200(3)	0	0	0
Eu	97(2)	U_{11}	131(2)	0	0	0
F	97(7)	U_{11}	149(10)	0	0	0
S	95(4)	U_{11}	130(5)	0	0	0
CuSmFSe						
Cu	240(3)	U_{11}	235(4)	0	0	0
Sm	116(2)	U_{11}	174(2)	0	0	0
F	136(10)	U_{11}	139(13)	0	0	0
Se	122(2)	U_{11}	172(3)	0	0	0

Tab. 98: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) und Winkel (\sphericalangle /grad) für CuEuFS und CuSmFSe (Ch = S, Se; M = Eu, Sm)

Abstände	CuEuFS d / pm	CuSmFSe d / pm	Winkel	CuEuFS \sphericalangle / grad	CuSmFSe \sphericalangle / grad
Cu – Ch (4 \times)	243,3	252,8	Ch – Cu – Ch (4 \times)	110,0	110,9
Cu – Cu (4 \times)	279,1	287,0	Ch – Cu – Ch' (2 \times)	108,4	106,8
Cu – M (4 \times)	345,5	359,0	Cu – Ch – Cu (4 \times)	70,0	69,2
M – F (4 \times)	247,0	249,1	Cu – Ch – M (8 \times)	75,6	76,3
M – Ch (4 \times)	312,8	327,0	F – M – F (4 \times)	68,8	70,3
M – M (2 \times)	394,7	405,8	F – M – F' (2 \times)	106,1	109,1
M – M' (4 \times)	407,7	407,3	Ch – M – F (8 \times)	76,6	75,4
F – F (4 \times)	279,1	287,0	Ch – M – F' (8 \times)	140,9	140,9
F – F' (2 \times)	394,7	405,8	Ch – M – Ch (4 \times)	78,2	78,2
F – Ch (6 \times)	350,6	358,4	Ch – M – Ch' (2 \times)	126,3	126,3
Ch – Ch (4 \times)	398,7	416,3	M – F – M (4 \times)	111,2	109,7
Ch – Ch' (2 \times)	394,7	405,8	M – F – M' (2 \times)	106,1	109,9

Tab. 99: Motive der gegenseitigen Zuordnung in CuEuFS und CuSmFSe

	F	S / Se	CN
Cu	0 / 0	4 / 4	4
Eu / Sm	4 / 4	4 / 4	8
CN	4	8	