

Die Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxoselenate(IV) $MF[SeO_3]$ ($M = Y, Ho - Lu$) im $YF[SeO_3]$ -Typ

The Rare-Earth Metal(III) Fluoride Oxoselenates(IV) $MF[SeO_3]$ ($M = Y, Ho - Lu$) with $YF[SeO_3]$ -type Structure

Christian Lipp und Thomas Schleid

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. Thomas Schleid. Fax: +49(0)711/685-64241.
E-mail: schleid@iac.uni-stuttgart.de

Z. Naturforsch. **2009**, 64b, 375 – 382; received December 22, 2009

$YF[SeO_3]$ -type rare-earth metal(III) fluoride oxoselenates(IV) $MF[SeO_3]$ ($M = Y, Ho - Lu$) crystallize monoclinically in space group $P2_1/c$ (no. 14) with $Z = 4$. Obeying the lanthanoid contraction, the lattice parameters decrease successively from $a = 657.65(7)$, $b = 689.71(7)$, $c = 717.28(7)$ pm and $\beta = 99.036(5)^\circ$ for $YF[SeO_3]$ at 298 K to $a = 648.39(6)$, $b = 681.28(7)$, $c = 705.81(7)$ pm and $\beta = 98.657(5)^\circ$ for $LuF[SeO_3]$ at 100 K (LT- $LuF[SeO_3]$, LT \equiv Low Temperature). The M^{3+} cations are occupying the general site 4e. Contrary to the triclinic structure of RT- $LuF[SeO_3]$ (RT \equiv Room Temperature; CN(Lu^{3+}) = 7) the higher coordination number *eight* is achieved for the M^{3+} cations in all $YF[SeO_3]$ -type compounds. This results in $[MO_6F_2]^{11-}$ polyhedra ($d(M-O) = 228 - 243/225 - 239$ plus $263/258$ pm, $d(M-F) = 219/216$ pm, $M = Y/Lu$), which are connected *via* common O...O edges to form infinite chains ${}^\infty\{[MO_{4/2}^e O_{2/1}^t F_{2/1}^t]^{7-}\}$ (e \equiv edge-sharing, t \equiv terminal) running along [010]. Neighboring chains share common O3...O3 and O3...F edges generating ${}^\infty\{[M(O_3)_{3/3}(O_2)_{2/2}(O_1)_{1/1}F_{2/2}]^{4-}\}$ sheets parallel to the (100) plane. Finally, these ${}^\infty\{[MO_3F]^{4-}\}$ sheets are interconnected by Se^{4+} cations, which appear in isolated ψ^1 -tetrahedral $[SeO_3]^{2-}$ anions ($d(Se-O) = 167 - 175$ pm). For the synthesis of the $YF[SeO_3]$ -type rare-earth metal(III) fluoride oxoselenates(IV) $MF[SeO_3]$ ($M = Y, Ho - Lu$), the rare-earth metal sesquioxides (M_2O_3) and trifluorides (MF_3), and selenium dioxide (SeO_2) in molar ratios of 1 : 1 : 3 with the fluxing agent CsBr were reacted within five days at 700 – 750 °C in evacuated graphitized silica ampoules.

Key words: Rare-Earth Metals, Fluorides, Oxoselenates(IV), Crystal Structures

Einleitung

Nachdem mit monoklinem $LaF[SeO_3]$ [1] lange Zeit zunächst nur ein Vertreter für die Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxoselenate(IV) der Zusammensetzung $MF[SeO_3]$ bekannt war, konnte auf der Suche nach möglichen fluoridhaltigen Wirtsstrukturen für die Verwendung als Leuchtstoff nach einer Dotierung mit dreiwertigen Lanthanoid-Kationen derselbe Formeltyp für Lutetium mit einem eigenen triklinen Strukturtyp [2, 3] nachgewiesen werden (RT- $LuF[SeO_3]$, RT \equiv Room Temperature). In kurzem Abstand folgte mit $YF[SeO_3]$ [3, 4] eine weitere prototypische Struktur, die trotz einer gegenüber RT- $LuF[SeO_3]$ von *sieben* auf *acht* erhöhten Koordinationszahl für das Selten-Erd-Metall(III)-Kation eine

sehr enge strukturelle Verwandtschaft mit diesem triklinen Typ aufweist. Im Falle des Holmiums [3, 5] stellte sich schließlich auch der erste Vertreter des monoklinen $YF[SeO_3]$ -Typs für die schweren Lanthanoide ein. Bis zum Ytterbium ist nun unter Normalbedingungen die im Folgenden beschriebene isotype Reihenbildung zu beobachten, der sich selbst $LuF[SeO_3]$ bei tiefen Temperaturen anschließt (LT- $LuF[SeO_3]$, LT \equiv Low Temperature). Beim Holmium ist interessanterweise neben $HoF[SeO_3]$ auch das fluoridärmere $Ho_3F[SeO_3]_4$ [3, 5] im $Gd_3F[SeO_3]_4$ -Typ [6] bekannt, wobei die Koordinationszahl hier sogar auf *neun* steigt. Genau dieselbe Zusammensetzung tritt für die Elemente $M = Pr, Nd$ und $Sm - Dy$ [3, 6 – 8] ausschließlich auf, während der einfachere Formeltyp $MF[SeO_3]$ für diese bislang nicht zugänglich ist. Dage-

Tabelle 1. Kristallographische Daten^a für die Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxoselenate(IV) MF[SeO₃] (*M* = Y, Ho – Lu) im YF[SeO₃]-Typ. Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: *P*2₁/*c* (Nr. 14), Zahl der Formeleinheiten: *Z* = 4. Gitterparameter:

	<i>a</i> [pm]	<i>b</i> [pm]	<i>c</i> [pm]	β [°]	<i>V_m</i> ^b [cm ³ mol ⁻¹]	<i>D_x</i> ^b [g cm ⁻³]
YF[SeO ₃]	657,65(6)	689,71(7)	717,28(7)	99,036(5)	48,374	4,86
HoF[SeO ₃]	657,84(6)	688,73(7)	718,25(7)	99,213(5)	48,368	6,43
ErF[SeO ₃]	655,53(6)	687,41(7)	715,16(7)	99,020(5)	47,918	6,54
TmF[SeO ₃]	653,42(6)	686,07(7)	712,13(7)	98,828(5)	47,494	6,63
YbF[SeO ₃]	651,46(6)	684,75(7)	709,24(7)	98,637(5)	47,092	6,77
LuF[SeO ₃] ^c	648,39(6)	681,28(7)	705,81(7)	98,657(5)	46,405	6,92

Messparameter: κ -CCD-Diffraktometer (Fa. Bruker-Nonius); verwendete Strahlung: MoK α (λ = 71,073 pm; Graphitmonochromator).

	Messbereich			Messgrenze	<i>F</i> (000)	μ (MoK α) [mm ⁻¹]
	$\pm h_{\max}$	$\pm k_{\max}$	$\pm l_{\max}$	$2\theta_{\max}$ [°]		
YF[SeO ₃]	8	8	9	56,5	424	29,3
HoF[SeO ₃]	8	8	9	56,5	536	35,8
ErF[SeO ₃]	8	8	9	56,5	540	37,7
TmF[SeO ₃]	8	8	9	56,5	544	39,5
YbF[SeO ₃]	8	8	9	56,6	548	41,4
LuF[SeO ₃] ^c	8	8	9	56,7	552	43,7

Datenreduktion: Datenkorrekturen mittels Untergrund-, Polarisations- und Lorentzfaktoren; numerische Absorptionskorrektur Programm HABITUS / X-SHAPE [25].

	Gemessene Reflexe	Symmetrieunabhängige Reflexe	<i>R_{int}</i>	<i>R_σ</i>	Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$
YF[SeO ₃]	6465	789	0,089	0,038	727
HoF[SeO ₃]	7661	794	0,071	0,026	785
ErF[SeO ₃]	5932	783	0,095	0,039	756
TmF[SeO ₃]	6415	780	0,088	0,036	731
YbF[SeO ₃]	6314	771	0,080	0,033	752
LuF[SeO ₃] ^c	8342	771	0,092	0,051	721

Strukturbestimmung und -verfeinerung: Programmpaket SHELX-97 [26], Streufaktoren: *International Tables for Crystallography*, Vol. C [27].

	Strukturwerte			Goof	Extinktion	Restelektronendichte	
	<i>R</i> ₁	<i>R</i> ₁ mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	<i>wR</i> ₂	<i>S</i>	<i>g</i>	$\Delta\rho_{\max/\min}$ [e ⁻ 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	
YF[SeO ₃]	0,027	0,023	0,051	1,076	0,0399(16)	0,92	−0,79
HoF[SeO ₃]	0,019	0,018	0,043	1,154	0,0248(8)	1,48	−1,23
ErF[SeO ₃]	0,022	0,020	0,046	1,059	0,1032(21)	1,39	−1,81
TmF[SeO ₃]	0,026	0,023	0,046	1,050	0,0046(3)	1,46	−1,55
YbF[SeO ₃]	0,023	0,022	0,052	1,128	0,0496(13)	1,68	−2,03
LuF[SeO ₃] ^c	0,038	0,035	0,083	1,060	0,0119(9)	2,11	−1,94

^a Einkristalldaten; weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruhe (D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) unter Angabe der Hinterlegungsnummern für MF[SeO₃] (*M* = Y: CSD-418898; *M* = Ho: CSD-419000; *M* = Er: CSD-419954; *M* = Tm: CSD-419955; *M* = Yb: CSD-419953; *M* = Lu: CSD-419588) angefordert werden; ^b *V_m* = molares Volumen, *D_x* = berechnete Dichte; ^c Messung bei *T* = 100 K, alle übrigen bei *T* = 298 K.

gen scheint beim Cer [3] eben diese einfache Zusammensetzung wieder realisiert zu sein, nun allerdings isotyp mit LaF[SeO₃] kristallisierend. Dabei sind sehr hohe Koordinationszahlen von *zehn* und *elf* zu verzeichnen.

Experimenteller Teil

Um die Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxoselenate(IV) MF[SeO₃] (*M* = Y, Ho–Lu) im YF[SeO₃]-Typ zu erhalten, sind die Selten-Erd-Metall-Sesquioxide (*M*₂O₃, *M* = Y, Ho–Lu: ChemPur; 99,9 %) mit den entsprechenden Trifluo-

riden (MF₃, *M* = Y, Ho–Lu: ChemPur; 99,9 %) und Selen-dioxid (SeO₂: Acros; 99,8 %) im molaren Verhältnis von 1 : 1 : 3 unter Zuhilfenahme von CsBr (ChemPur; 99,9 %) als Flussmittel in evakuierten Kieselglasampullen zur Reaktion zu bringen. Dies geschieht bevorzugt innerhalb eines Zeitraums von fünf bis sieben Tagen bei Temperaturen von 700 – 750 °C. Um eine Bildung von Oxosilicaten zu unterbinden, sollten die Kieselglasampullen nach einer Vorreinigung und Glühen zuvor mit einer graphitähnlichen Schicht überzogen werden, indem darin Aceton einer Pyrolyse unter Luftabschluss unterzogen wird.

Tabelle 2. Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} = 1/3[U_{33} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$ [pm²] für die Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxoselenate(IV) MF[SeO₃] (*M* = Y, Ho–Lu) im YF[SeO₃]-Typ; sämtliche Teilchen besetzen die allgemeine Punktlage 4e.

		<i>M</i> = Y	<i>M</i> = Ho	<i>M</i> = Er	<i>M</i> = Tm	<i>M</i> = Yb	<i>M</i> = Lu ^a
<i>M</i>	<i>x/a</i>	0,14221(5)	0,14199(3)	0,14120(3)	0,14068(3)	0,14016(3)	0,13869(5)
	<i>y/b</i>	0,36127(5)	0,36184(3)	0,36138(3)	0,36109(4)	0,36088(3)	0,35996(5)
	<i>z/c</i>	0,32421(5)	0,32382(3)	0,32418(3)	0,32480(4)	0,32541(3)	0,32523(5)
	<i>U</i> _{eq}	50(1)	40(1)	42(1)	62(1)	28(1)	95(2)
F	<i>x/a</i>	0,1657(4)	0,1668(5)	0,1664(5)	0,1649(6)	0,1640(6)	0,1646(9)
	<i>y/b</i>	0,3816(3)	0,3836(4)	0,3831(4)	0,3824(5)	0,3813(5)	0,3829(7)
	<i>z/c</i>	0,0241(3)	0,0235(11)	0,0240(4)	0,0248(5)	0,0255(5)	0,0241(8)
	<i>U</i> _{eq}	106(5)	104(5)	104(9)	131(8)	87(7)	129(11)
Se	<i>x/a</i>	0,64848(5)	0,64776(6)	0,64757(7)	0,64750(8)	0,64741(8)	0,64604(14)
	<i>y/b</i>	0,38156(5)	0,38238(6)	0,38197(6)	0,38116(8)	0,38064(7)	0,38161(12)
	<i>z/c</i>	0,21074(5)	0,21090(6)	0,21057(7)	0,21063(8)	0,21059(7)	0,21043(13)
	<i>U</i> _{eq}	49(1)	41(1)	44(2)	60(1)	28(2)	97(3)
O1	<i>x/a</i>	0,4888(4)	0,4902(5)	0,4890(5)	0,4869(6)	0,4863(6)	0,4853(9)
	<i>y/b</i>	0,3143(4)	0,3146(5)	0,3147(5)	0,3157(7)	0,3148(6)	0,3122(9)
	<i>z/c</i>	0,3594(4)	0,3605(5)	0,3609(5)	0,3606(6)	0,3617(5)	0,3633(9)
	<i>U</i> _{eq}	109(6)	97(6)	98(7)	112(9)	82(7)	113(12)
O2	<i>x/a</i>	0,1784(4)	0,1769(4)	0,1767(5)	0,1774(6)	0,1766(5)	0,1756(9)
	<i>y/b</i>	0,6962(4)	0,6972(5)	0,6969(5)	0,6939(7)	0,6929(6)	0,6937(9)
	<i>z/c</i>	0,2816(4)	0,2821(5)	0,2806(5)	0,2808(6)	0,2810(5)	0,2797(9)
	<i>U</i> _{eq}	95(6)	88(6)	85(6)	109(9)	75(7)	92(12)
O3	<i>x/a</i>	0,1766(4)	0,1764(4)	0,1758(5)	0,1752(6)	0,1759(5)	0,1753(9)
	<i>y/b</i>	0,0311(4)	0,0339(5)	0,0321(5)	0,0311(7)	0,0315(6)	0,0322(9)
	<i>z/c</i>	0,1497(4)	0,1497(4)	0,1487(5)	0,1486(6)	0,1477(5)	0,1501(9)
	<i>U</i> _{eq}	70(6)	73(6)	74(6)	109(9)	59(7)	101(12)

^a Messung bei *T* = 100 K, alle übrigen bei *T* = 298 K.

Nach dem Öffnen der Ampullen kann das verwendete Flussmittel CsBr durch Lösen mit demineralisiertem Wasser entfernt werden. Da sich nach einiger Zeit auf den Kristallen feinkörnige Beläge bilden, ist von einer gewissen Empfindlichkeit gegenüber Wasser auszugehen, die sich jedoch bei nur kurzzeitigem Kontakt im Verlaufe der Röntgenbeugungsexperimente nicht negativ bemerkbar macht. Die plättchenförmigen und transparenten Kristalle der MF[SeO₃]-Repräsentanten vom YF[SeO₃]-Typ sind entweder farblos oder zeigen schwach die für die entsprechenden Lanthanoid(III)-Kationen typischen Farben, so dass HoF[SeO₃] blassgelb erscheint, während ErF[SeO₃] blassrosafarben ist.

Die Einzelheiten der Röntgenbeugungsuntersuchungen an geeigneten Einkristallen mithilfe eines κ -CCD-Einkristallröntgendiffraktometers (Fa. Bruker-Nonius) und die Ergebnisse der anschließenden Kristallstrukturanalysen sind in den Tabellen 1–3 zusammengestellt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxoselenate(IV) MF[SeO₃] (*M* = Y, Ho–Yb sowie Lu bei tiefen Temperaturen) vom YF[SeO₃]-Typ kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* (Nr. 14) mit *Z* = 4.

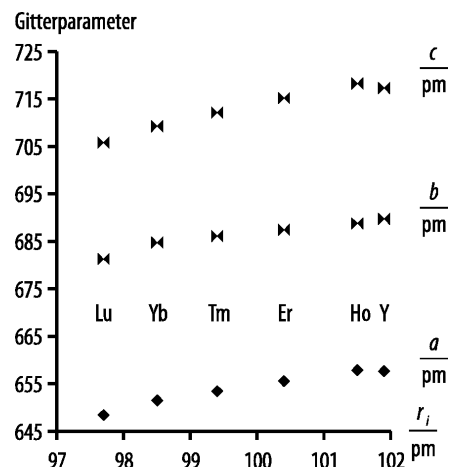


Abb. 1. Auftragung der Gitterparameter *a*, *b* und *c* [pm] der Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxoselenate(IV) MF[SeO₃] (*M* = Y, Ho–Lu; Lu: *T* = 100 K) vom YF[SeO₃]-Typ gegen den Ionenradius *r_i* [pm] [9, 10] der entsprechenden *M*³⁺-Kationen für CN = 8.

Als Folge der Lanthanoidenkontraktion nehmen die Gitterparameter von der Holmiumverbindung mit *a* = 657,84(6), *b* = 688,73(7), *c* = 718,25(7) pm und β =

Tabelle 3. Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} [pm²] für die Seltene-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxosele-nate(IV) MF[SeO₃] (*M* = Y, Ho–Lu) im YF[SeO₃]-Typ.

		<i>M</i> = Y	<i>M</i> = Ho	<i>M</i> = Er	<i>M</i> = Tm	<i>M</i> = Yb	<i>M</i> = Lu ^a
<i>M</i>	<i>U</i> ₁₁	51(2)	50(2)	31(2)	48(1)	38(2)	109(3)
	<i>U</i> ₂₂	55(2)	32(2)	52(2)	74(2)	37(2)	57(3)
	<i>U</i> ₃₃	47(2)	40(2)	45(2)	66(2)	9(2)	121(3)
	<i>U</i> ₂₃	1(1)	1(1)	2(1)	3(1)	3(1)	2(1)
	<i>U</i> ₁₃	18(1)	16(1)	7(1)	16(1)	5(1)	25(2)
	<i>U</i> ₁₂	1(1)	0(1)	1(1)	1(1)	1(1)	0(1)
<i>F</i>	<i>U</i> ₁₁	188(12)	201(14)	161(16)	225(18)	181(18)	173(29)
	<i>U</i> ₂₂	73(11)	56(12)	94(14)	113(20)	76(17)	49(24)
	<i>U</i> ₃₃	67(10)	61(12)	66(15)	66(18)	6(14)	162(28)
	<i>U</i> ₂₃	5(9)	–2(9)	8(11)	–17(14)	–11(11)	12(20)
	<i>U</i> ₁₃	53(9)	39(11)	47(12)	56(14)	16(13)	10(22)
	<i>U</i> ₁₂	4(9)	–11(9)	–1(10)	–20(14)	17(12)	17(19)
<i>Se</i>	<i>U</i> ₁₁	38(2)	43(2)	29(2)	39(2)	32(3)	107(5)
	<i>U</i> ₂₂	52(2)	32(2)	50(2)	69(3)	33(3)	53(4)
	<i>U</i> ₃₃	55(2)	47(2)	50(2)	70(3)	15(3)	132(5)
	<i>U</i> ₂₃	–3(1)	–1(1)	–4(2)	–3(2)	–1(2)	–5(3)
	<i>U</i> ₁₃	2(1)	4(1)	–3(2)	2(2)	–9(2)	23(4)
	<i>U</i> ₁₂	–2(1)	0(1)	–1(2)	–1(2)	0(2)	1(3)
<i>O1</i>	<i>U</i> ₁₁	72(13)	78(13)	51(15)	69(17)	72(17)	146(30)
	<i>U</i> ₂₂	140(15)	110(15)	133(15)	174(23)	105(19)	53(27)
	<i>U</i> ₃₃	112(14)	109(15)	113(17)	88(21)	71(17)	149(30)
	<i>U</i> ₂₃	26(12)	40(13)	22(14)	31(19)	–5(16)	2(27)
	<i>U</i> ₁₃	7(11)	33(11)	24(13)	–1(15)	14(14)	52(24)
	<i>U</i> ₁₂	–1(11)	–8(12)	0(13)	0(17)	–11(15)	–31(25)
<i>O2</i>	<i>U</i> ₁₁	67(12)	75(13)	67(15)	84(17)	57(16)	115(28)
	<i>U</i> ₂₂	70(13)	51(15)	53(15)	108(22)	65(18)	35(26)
	<i>U</i> ₃₃	151(14)	136(16)	130(17)	133(23)	100(18)	135(29)
	<i>U</i> ₂₃	24(12)	44(12)	18(14)	54(19)	23(16)	–4(26)
	<i>U</i> ₁₃	25(11)	12(11)	0(13)	10(16)	1(14)	47(23)
	<i>U</i> ₁₂	–27(11)	–32(11)	–20(12)	–26(16)	–17(15)	–6(24)
<i>O3</i>	<i>U</i> ₁₁	67(12)	80(13)	68(14)	63(17)	55(15)	112(28)
	<i>U</i> ₂₂	71(13)	71(15)	77(16)	122(23)	69(18)	62(28)
	<i>U</i> ₃₃	75(13)	69(13)	78(16)	147(23)	55(15)	128(28)
	<i>U</i> ₂₃	23(11)	32(11)	10(12)	67(19)	34(14)	23(24)
	<i>U</i> ₁₃	19(10)	13(11)	15(12)	32(16)	16(13)	19(22)
	<i>U</i> ₁₂	23(10)	29(10)	28(11)	8(15)	15(13)	2(22)

^a Messung bei *T* = 100 K, alle übrigen bei *T* = 298 K.

99,213(5)° zur Lutetiumverbindung auf *a* = 648,39(6), *b* = 681,28(7), *c* = 705,81(7) pm und β = 98,657(5)° kontinuierlich ab (Abb. 1). Y³⁺ mit seinem dem Ho³⁺-Kation sehr ähnlichen Ionenradius [9, 10] führt in direkter Folge zu Gitterparametern für YF[SeO₃], die mit *a* = 657,65(6), *b* = 689,71(7), *c* = 717,28(7) pm und β = 99,036(5)° denen von HoF[SeO₃] recht nahe kommen. Dies schlägt sich auch in den eng beieinanderliegenden molaren Volumina (*V*_m) von jeweils etwa 48,37 cm³ mol^{–1} nieder. Die individuellen Werte der weiteren Vertreter sowie detailliertere Angaben zu den Messbedingungen und den Resultaten der Strukturanalysen und -verfeinerungen können den Tabellen 1–3 entnommen werden.

Da beim YF[SeO₃]-Typ alle Teilchen die allgemeine Lage 4*e* einnehmen, sind demnach drei kristallographisch unterschiedliche Oxid-Anionen zu verzeichnen. Im Gegensatz zur triklinen Struktur von LuF[SeO₃] unter Normalbedingungen, bei der für Lu³⁺ eine Koordinationszahl *sieben* erreicht wird, erhöht sich diese nun auf *acht*, indem das M³⁺-Kation von sechs Oxid- und zwei Fluorid-Anionen umgeben wird. Die dabei entstehenden Trigondodekaeder [MO₆F₂]^{11–} (Abb. 2) verknüpfen über *trans*-ständige O2···O3-Kanten zu entlang [010] verlaufenden Endlosketten $\infty\{[MO_{4/2}^k O_{2/1}^t F_{2/1}^t]^{7-}\}$ (*k* ≡ kantenverknüpfend, *t* ≡ terminal; Abb. 3). Im weiteren Verlauf treten diese Ketten unter Verwendung gemeinsamer O3···O3-

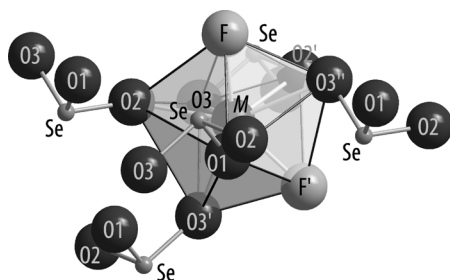


Abb. 2. Das Trigonododekaeder $[MO_6F_2]^{11-}$ und die zugehörigen ψ^1 -tetraedrischen $[SeO_3]^{2-}$ -Anionen in den Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxoselenaten(IV) $MF[SeO_3]$ ($M = Y, Ho-Lu$; Lu: $T = 100\text{ K}$) vom $YF[SeO_3]$ -Typ.

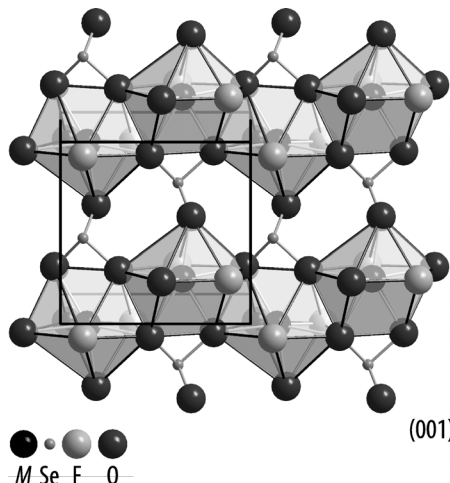


Abb. 3. Entlang $[010]$ verlaufende ${}^1_{\infty}\{[MO_{4/2}O_{2/1}F_{2/1}]^{7-}\}$ -Ketten ($k \equiv$ kantenverknüpfend, $t \equiv$ terminal), die durch Se^{4+} -Kationen miteinander verbunden werden.

und $O3 \cdots F$ -Kanten zu ${}^2_{\infty}\{[M(O_3)_{3/3}(O_2)_{2/2}(O_1)_{1/4}F_{2/2}]^{4-}\}$ -Schichten (Abb. 4) parallel (100) zusammen. Sowohl der Ladungsausgleich als auch die dreidimensionale Vernetzung dieser Schichten untereinander erfolgt mithilfe der Se^{4+} -Kationen, die mit allen drei O^{2-} -Anionen isolierte, ψ^1 -tetraedrische $[SeO_3]^{2-}$ -Anionen bilden (Abb. 5 und 6). Die *nicht*-bindenden Elektronenpaare der Se^{4+} -Kationen ragen dabei in die Freiräume zwischen den ${}^2_{\infty}\{[MO_3F]^{4-}\}$ -Schichten.

Wie zu erwarten unterliegen die interatomaren Abstände innerhalb der Trigonododekaeder $[MO_6F_2]^{11-}$ analog zu den Gitterparametern der Lanthanoiden-Kontraktion; es werden also mit zunehmender Ordnungszahl für M kleiner werdende Abstandswerte verzeichnet. Während die Abstände $d(Ho-O)$ 229–244 und 261 pm betragen (und ähnlich $d(Y-O) = 228-243$ und 263 pm; die individuellen

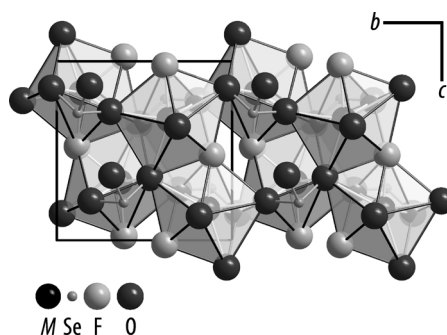


Abb. 4. Durch die Verknüpfung der ${}^1_{\infty}\{[MO_{4/2}O_{2/1}F_{2/1}]^{7-}\}$ -Ketten (Abb. 3) über gemeinsame $O3 \cdots O3$ - und $O3 \cdots F$ -Kanten werden parallel zu (100) liegende ${}^2_{\infty}\{[M(O_3)_{3/3}(O_2)_{2/2}(O_1)_{1/4}F_{2/2}]^{4-}\}$ - bzw. ${}^2_{\infty}\{[M(O_3)F]^{4-}\}$ -Schichten erhalten.

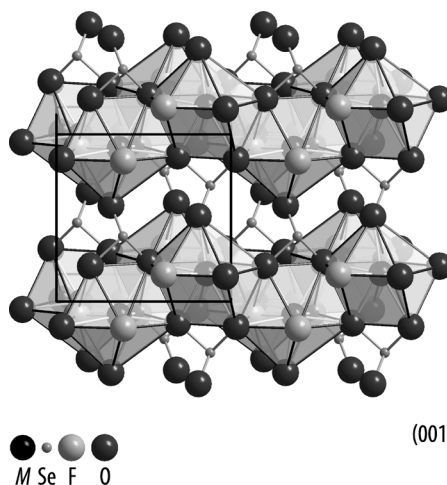
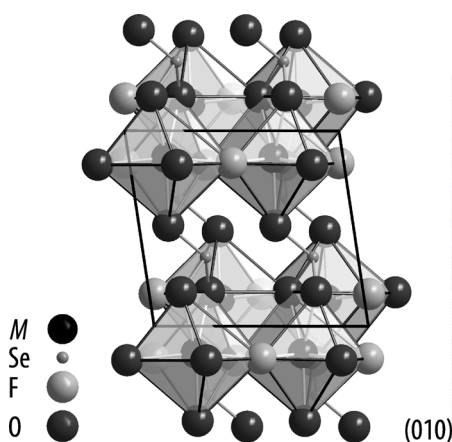


Abb. 5. Die gesamte Kristallstruktur der Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxoselenate(IV) $MF[SeO_3]$ ($M = Y, Ho-Lu$; Lu: $T = 100\text{ K}$) vom $YF[SeO_3]$ -Typ beim Blick auf die (001) -Ebene.

Beträge einer jeden Verbindung können der Tabelle 4 entnommen werden), sind im Falle von $LT-LuF[SeO_3]$ $Lu-O$ -Abstände von nur noch 225–239 und 258 pm zu finden. Ähnliches kann auch bei den Strecken zwischen den Metall-Kationen und den Fluorid-Anionen verzeichnet werden. So ist $d(Ho-F) = 220$ und 221 pm (bzw. $d(Y-F) = 219\text{ pm}$, $2\times$), $d(Lu-F)$ in $LT-Lu[FSeO_3]$ aber 216 pm ($2\times$). Auch hierzu sind Detailangaben für die einzelnen $MF[SeO_3]$ -Vertreter der Tabelle 4 zu entnehmen. Gut zum Vergleich heranziehen lassen sich die Selten-Erd-Metall(III)-Oxoselenate(IV) $M_2[SeO_3]_3$ im $Er_2[SeO_3]_3$ -Typ

Tabelle 4. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] in den Seltenerd-Metall(III)-Fluorid-Oxoselenaten(IV) $MF[SeO_3]$ ($M = Y, Ho-Lu$) vom $YF[SeO_3]$ -Typ.

	$M = Y$	$M = Ho$	$M = Er$	$M = Tm$	$M = Yb$	$M = Lu^a$
$M-O1$	227,7(3)	228,7(3)	227,7(3)	225,9(4)	225,3(4)	224,6(6)
$M-O2$	234,8(3)	234,5(3)	234,4(3)	232,2(5)	231,2(4)	231,3(6)
$M-O2'$	241,1(3)	239,9(3)	238,6(3)	239,2(4)	238,4(4)	235,2(6)
$M-O3$	242,6(3)	242,4(3)	241,0(3)	239,9(4)	237,9(3)	237,9(6)
$M-O3'$	243,4(3)	244,1(3)	242,1(3)	240,3(4)	240,0(3)	238,5(6)
$M-O3''$	262,5(3)	260,9(3)	261,5(3)	261,5(5)	261,1(4)	258,0(6)
$M-F$	218,7(2)	219,5(3)	218,4(3)	217,1(4)	216,0(3)	216,0(5)
$M-F'$	219,4(2)	220,6(3)	219,5(3)	218,5(4)	217,3(3)	216,2(6)
$Se-O1$	167,5(3)	167,4(3)	167,3(3)	167,0(4)	167,1(4)	167,7(6)
$Se-O2$	170,7(3)	171,5(3)	171,1(3)	171,5(4)	171,8(4)	172,0(6)
$Se-O3$	174,0(3)	174,9(3)	174,7(3)	174,6(4)	174,8(4)	173,8(6)
$Se \cdots (O1, O2, O3)$	79,0	79,3	80,4	79,4	79,6	80,1
$O2-Se-O3$	92,7(1)	92,7(2)	92,1(2)	92,3(2)	92,5(2)	91,7(3)
$O1-Se-O3$	102,8(1)	102,7(2)	102,4(2)	102,6(2)	102,3(2)	103,2(3)
$O1-Se-O2$	104,7(1)	104,8(2)	104,7(2)	104,9(2)	104,9(2)	104,1(3)
$F-M-F'$	133,1(1)	133,0(1)	133,1(1)	133,1(1)	133,1(1)	133,2(2)
$M-F-M'$	125,9(1)	125,3(1)	125,3(1)	125,5(2)	125,8(2)	125,0(2)

^a Messung bei $T = 100$ K, alle übrigen bei $T = 298$ K.Abb. 6. Beim Blick auf (010) können die großen Freiräume zwischen den $\infty^2 \{[MO_3F]^{4-}\}$ -Schichten der Seltenerd-Metall(III)-Fluorid-Oxoselenate(IV) $MF[SeO_3]$ ($M = Y, Ho-Lu$; $Lu: T = 100$ K) vom $YF[SeO_3]$ -Typ deutlich erkannt werden, welche die freien Elektronenpaare der ψ^1 -tetraedrischen $[SeO_3]^{2-}$ -Anionen aufnehmen.

[7], bei denen die $(M2)^{3+}$ -Kationen ebenfalls eine Koordinationszahl von *acht* aufweisen. Die Abstände für die Holmium- und die Yttriumverbindung gleichen sich auch hier mit $d(Ho2-O) = 225-255$ pm und $d(Y2-O) = 227-258$ pm, während $d(Lu2-O)$ in $Lu_2[SeO_3]_3$ $220-257$ pm beträgt. Auf Grund der beinahe identischen $M-F$ -Abstände in $YF[SeO_3]$ und $HoF[SeO_3]$ genügt ein Blick auf das Yttrium-Fluorid-Oxosulfat(VI) $YF[SO_4]$ [11] bei dem das Y^{3+} -Kation idealerweise ebenfalls von sechs Oxid-

und zwei Fluorid-Anionen umgeben wird. In direkter Konsequenz ist $d(Y-F)$ mit Beträgen von 218 und 221 pm ebenso wie $d(Y-O)$ mit solchen von 230–257 pm nahezu gleich mit den oben angeführten Werten für $YF[SeO_3]$. Wie wichtig für eine sinnvolle Gegenüberstellung solcher Werte eine vergleichbare koordinative Umgebung ist, mag die Betrachtung der binären Komponenten YF_3 und Y_2O_3 zeigen. So werden im prototypischen YF_3 [12] mit $CN(Y^{3+}) = 8+1$ $Y-F$ -Abstände von 226–233 und 259 pm beobachtet, während im Falle von Y_2O_3 (C-Typ) [13] bei einer Koordinationszahl von nur *sechs* für die Y^{3+} -Kationen mit 223–229 pm nur recht geringe Werte für $d(Y-O)$ erreicht werden. Für die Lutetiumverbindung ist es nun deutlich schwieriger, Vergleichsmöglichkeiten zu finden. Beim einfachen Lutetiumoxidfluorid $LuOF$ im *Baddeleyit*-Typ [14] können die Abstandswerte nur durch Interpolation mithilfe der Lageparameter für das isotype $YbOF$ [14] gewonnen werden. Die Koordinationszahl *sieben* für das Lu^{3+} -Kation geht dabei mit vier kürzeren $d(Lu-O)$ -Werten von 218–225 pm und drei etwas längeren für $d(Lu-F)$ von 224–236 pm einher. Ähnlich kurze Abstände werden bei Lu_2O_3 im C-Typ [15] gefunden, wo die $Lu-O$ -Abstände bei $CN(Lu^{3+}) = 6$ im Bereich zwischen 218 und 228 pm zu liegen kommen. Darüber hinaus werden anderenorts wie bei LuF_3 im YF_3 -Typ [12, 13, 16] mit 220–228 + 263 pm ($CN(Lu^{3+}) = 8+1$) ebenfalls eher größere $Lu-F$ -Abstände angetroffen. Diese weiten sich im Falle von $Lu_3O_2F_5$ [17] bei Koordinationszahlen

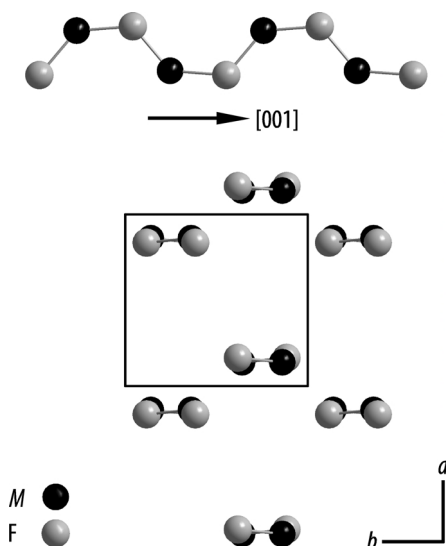


Abb. 7. Nach einer Reduzierung der Kristallstruktur des $YF[SeO_3]$ -Typs werden gewinkelte $\infty\{[MF_{2/2}^e]^{2+}\}$ -Ketten ($M = Y, Ho-Lu$; e \equiv eckenverknüpfend) erhalten: oben: Ein entlang $[001]$ verlaufender $\infty\{[MF_{2/2}^e]^{2+}\}$ -Strang; unten: Anordnung der Stränge nach Art einer hexagonalen Stapelung.

von 7+1 und 8 für das Lutetium sogar auf 216–245 und 278 pm auf, wohingegen $d(Lu-O)$ mit niedrigeren Werten im Intervall 218–225 pm vertreten ist.

Abschließend sollten den Werten der Tieftemperaturform von $LuF[SeO_3]$ (LT- $LuF[SeO_3]$) noch jene der triklinen Raumtemperaturform (RT- $LuF[SeO_3]$) [2, 3] gegenübergestellt werden, bei der, wie eingangs erwähnt, dem Lu^{3+} -Kation die Koordinationszahl sieben zukommt. Hier sind die Beträge $d(Lu-O)$ mit 223–236 pm und die Werte für $d(Lu-F)$ mit 214–215 pm denen von LT- $LuF[SeO_3]$ erwartungsgemäß sehr ähnlich. Allein der neu hinzugekommene spezifische $M-O3''$ -Kontakt des $YF[SeO_3]$ -Typs weist einen deutlich größeren Abstand ($d(Lu-O3'') = 258$ pm) auf.

Bei einer Reduzierung der Struktur des $YF[SeO_3]$ -Typs auf die Umgebung der Fluorid-Anionen verbleiben entlang $[001]$ verlaufende $\infty\{[MF_{2/2}^e]^{7-}\}$ -Ketten ($M = Y, Ho-Lu$; e \equiv eckenverknüpfend; Abb. 7), die im Gegensatz zu den beinahe gestreckten Ketten des triklinen RT- $LuF[SeO_3]$ -Typs ($\angle(Lu-F-Lu') = 173^\circ$ [2, 3]) stärker gewinkelt erscheinen, wobei $\angle(M-F-M')$ mit $125-126^\circ$ und $\angle(F-M-F')$ mit etwa 133° (siehe Tabelle 4) als nahezu invariant bezeichnet werden können und auf einen praktisch gleichbleibenden Aufbau der Feinstruktur des $YF[SeO_3]$ -Typs

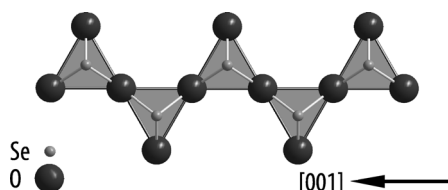


Abb. 8. Die ladungsneutralen $\infty\{Se(O1)_{2/2}^e(O2)_{1/1}^t\}$ -Ketten (e \equiv eckenverknüpfend, t \equiv terminal) aus ψ^1 -tetraedrischen $[SeO_3]^{2-}$ -Einheiten in der Kristallstruktur von Selendioxyd SeO_2 (Downeyit-Typ) [24].

hindeuten. Ähnlich gewinkelte Ketten sind bereits von den Selten-Erd-Metall(III)-Chlorid-Oxoselenaten(IV) $MCl[SeO_3]$ ($M = Y, Sm-Lu$) [3, 18–21] des B- oder $HoCl[TeO_3]$ -Typs [22, 23] bekannt. Die dort entlang $[100]$ verlaufenden $\infty\{[MCl_{2/2}^e]^{2+}\}$ -Ketten weisen aber mit $\angle(M-Cl-M') = 142-144^\circ$ und $\angle(Cl-M-Cl') = 88-89^\circ$ untereinander deutlich größere Differenzen für die Winkelwerte auf.

Wie bereits die Winkel in der Umgebung der Fluorid-Anionen auf eine hohe Konstanz der Feinstruktur innerhalb der Reihe der Selten-Erd-Metall(III)-Fluorid-Oxoselenate(IV) $MF[SeO_3]$ ($M = Y, Ho-Lu$) hindeuten, zeigen auch die diskreten, ψ^1 -tetraedrischen $[SeO_3]^{2-}$ -Einheiten nur geringe Veränderungen. Die drei Se–O-Abstände betragen in den Dreieckspyramiden durchaus übliche 167–175 pm, während den drei Winkeln $\angle(O2-Se-O1)$, $\angle(O3-Se-O1)$ und $\angle(O3-Se-O2)$ Spannen von $91-93^\circ$, $102-103^\circ$ und ca. 105° (siehe Tabelle 4 für individuelle Angaben) zur Verfügung stehen. Auch die Auslenkung des Se^{4+} -Kations aus der trigonalen $(O1, O2, O3)$ -Ebene, wie sie durch dessen nicht-bindendes Elektronenpaar verursacht wird, kann mit nahezu gleichbleibenden Werten von 79–80 pm angegeben werden.

Zuletzt soll noch Selendioxyd (SeO_2) [24], das als äußerst seltenes Mineral Downeyit bekannt ist, zum Vergleich herangezogen werden. Auch dort werden ψ^1 -tetraedrische $[SeO_3]^{2-}$ -Anionen angetroffen, die aber über gemeinsame Ecken zu ladungsneutralen $\infty\{Se(O1)_{2/2}^e(O2)_{1/1}^t\}$ -Ketten (e \equiv eckenverknüpfend, t \equiv terminal; Abb. 8) verknüpft sind. Da im Falle des terminalen O^{2-} -Anions eine Bindungsverstärkung erwartet werden muss, fällt der Abstand $d(Se-O2)$ mit 162 pm auch sehr kurz aus, während die beiden anderen Abstände mit 179 pm deutlich größer sind als bei Oxoselenaten(IV) sonst üblich. Weiterhin sind die Winkel $\angle(O1-Se-O1)$ mit etwa 90° sowie zwei-

mal 98° für $\angle(O1-Se-O2)$ recht klein, so dass die Auslenkung des Se^{4+} -Kations aus der (O1,O1,O2)-Dreiecksebene um 89 pm einen eher großen Wert annehmen muss.

Eine spannende Frage für zukünftige Studien wird nun sein, ob sich für sämtliche Selten-Erd-Metalle Vertreter der Zusammensetzung $MF[SeO_3]$ darstellen und charakterisieren lassen. Daneben bieten sich die Yttrium- und die Lutetiumverbindung zur Dotierung mit Lanthanoid(III)-Kationen an mit dem Ziel der Überprüfung ihrer Lumineszenzeigenschaften auf der Basis von elektronischen $4f-4f$ -Übergängen. Insbesondere die drei Phasenumwand-

lungen von $LuF[SeO_3]$ [3] könnten die direkte Auswirkung der Kristallstruktur auf die aktuelle Lumineszenz aufzeigen.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, Bonn; SPP 1166: „Lanthanoidspezifische Funktionalitäten in Molekül und Material“), dem Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt/Main) und dem Land Baden-Württemberg (Stuttgart) danken wir für die finanzielle Unterstützung sowie Frau Dr. Sabine Strobel und den Herren Dipl.-Chem. Thomas Schölkopf, Dr. Falk Lissner und Dr. Ingo Hartenbach für die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten.

-
- [1] M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 547.
 - [2] C. Lipp, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1429.
 - [3] C. Lipp, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart **2008**.
 - [4] C. Lipp, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 657.
 - [5] C. Lipp, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 1662.
 - [6] M. S. Wickleder, I. Göhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1725.
 - [7] I. Krügermann, M. S. Wickleder, *J. Solid State Chem.* **2002**, 167, 113.
 - [8] I. Krügermann, Dissertation, Universität Köln, Köln **2002**.
 - [9] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* **1969**, B25, 925.
 - [10] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.
 - [11] X. Wang, L. Liu, K. Ross, A. J. Jacobson, *Solid State Sci.* **2000**, 2, 109.
 - [12] A. Zalkin, D. H. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 2453.
 - [13] B. V. Bukvetskii, L. S. Garashina, *Russ. J. Coord. Chem.* **1977**, 3, 1024.
 - [14] A. Taoudi, J. P. Laval, B. Frit, *Mater. Res. Bull.* **1994**, 29, 1137.
 - [15] F. Hanic, M. Hartmanová, G. G. Knab, A. A. Urusovskaya, K. S. Bagdasarov, *Acta Crystallogr.* **1984**, B40, 76.
 - [16] O. Greis, T. Petzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 403, 1.
 - [17] J. P. Laval, A. Taoudi, A. Abaouz, B. Frit, *J. Solid State Chem.* **1995**, 119, 125.
 - [18] M. S. Wickleder, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57b, 1414.
 - [19] P. S. Berdonosov, D. G. Shabalin, A. V. Olenov, L. N. Demianets, V. A. Dolgikh, B. A. Popovkin, *J. Solid State Chem.* **2003**, 174, 111.
 - [20] M. S. Wickleder, *Acta Crystallogr.* **2003**, E59, i31.
 - [21] C. Lipp, Th. Schleid, *Z. Naturforsch.* **2008**, 63b, 229.
 - [22] S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 526.
 - [23] S. F. Meier, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart **2002**.
 - [24] K. Ståhl, J. P. Legros, J. Galy, *Z. Kristallogr.* **1992**, 202, 99.
 - [25] W. Herrendorf, H. Bärnighausen, HABITUS, Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur als Version X-SHAPE (Version 1.06, Fa. Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt **1999**), Karlsruhe **1993**, Gießen **1996**.
 - [26] G. M. Sheldrick, SHELXS/L-97, Programme zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen aus Diffraktometerdaten, Universität Göttingen, Göttingen **1997**.
 - [27] Th. Hahn, A. J. C. Wilson (Hrsg.), *International Tables for Crystallography*, Vol. C, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London **1992**.