Oxidfluoridsulfide der Lanthanoide vom Formeltyp $M_6O_2F_8S_3$ (M = La–Nd, Sm, Gd)

Oxide Fluoride Sulfides of the Lanthanoids with the Formula $M_6O_2F_8S_3$ (M = La–Nd, Sm, Gd)

Hagen Grossholz, Dirk D. Zimmermann, Oliver Janka 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. **2013**, *68b*, 751 – 760 / DOI: 10.5560/ZNB.2013-3110
Received March 28, 2013

The lanthanoid(III) oxide fluoride sulfides $M_6O_2F_8S_3$ (M = La–Nd, Sm, Gd) can be obtained by reacting the rare-earth metals, their trifluorides and sesquioxides with elemental sulfur in appropriate molar ratios at 850 °C flux-assisted by NaCl in gas-tightly sealed niobium or tantalum ampoules. All compounds are colorless, except for those containing M = Pr with green, M = Nd with lilac and M = Sm with yellow color. They form transparent single crystals as needles or rods. The $M_6O_2F_8S_3$ representatives crystallize in a hexagonal structure (space group: $P6_3/m$; $a \approx 1382 - 1326$, $c \approx 398 - 376$ pm, $c/a \approx 0.288 - 0.284$; $Z = 2$) with two different crystallographic M^{3+} positions. The $(M2)^{3+}$ cations reside in ninefold coordination of anions arranged as tricapped trigonal prisms formed by three F^-, four mixed-occupied O^{2-}/F^- and two S^{2-} anions, resembling the unique M^{3+} coordination sphere of the M_3OF_5S-type oxide fluoride sulfides. The $(M1)^{3+}$ cations are surrounded by square antiprisms built of four O^{2-}/F^- and S^{2-} anions each, which are capped by one F^- anion each, again resulting in a ninefold coordination similar to that of the A-*M*FS-type fluoride sulfides. While the crystallographically unique S^{2-} anions have six cationic neighbors arranged in trigonal prisms, there are four different light-anion positions. Two of them, representing only fluoride anions, are situated in a triangular environment of cations ($(F1)^-$: planar, $(F2)^-$: non-planar). The mixed-occupied light-anion positions $(F3)^-/(O3)^{2-}$ and $(F4)^-/(O4)^{2-}$ exhibit tetrahedral coordination spheres with a ratio $F^- : O^{2-} = 2 : 1$. The $M_6O_2F_8S_3$ arrangement is characterized by an empty hexagonal channel structure created by $(F1)^-$ anions with a potential of accommodating alkali-metal cations like Na^+. All single-crystal X-ray structure investigations did not indicate any ordering of the O^{2-} and F^- anions, but MAPLE calculations revealed a slightly favored oxygen occupation for the $(F4)^-/(O4)^{2-}$ rather than for the $(F3)^-/(O3)^{2-}$ position. Electron-beam microanalyses gave no evidence for the incorporation of either Na^+ or Cl^- ions stemming from NaCl used as the flux.

Key words: Lanthanoids, Oxide Fluoride Sulfides, Crystal Structures

Einleitung

Im Rahmen technischer Entwicklungen haben es Materialien auf der Basis von Oxidsulfiden der Seltenerdmetalle bereits zur Marktreife gebracht und finden in Form von dotierten Stoffen Verwendung als Detektoren in Röntgenapparaturen ($Gd_2O_2S:Eu^{3+}/Tb^{3+}$) [1] oder als rote Leuchtstoffe in Bildröhren ($Y_2O_2S:Eu^{3+}$) [2]. Als logische Konsequenz hieraus liegt es nahe, Sauerstoffanteile durch Fluor zu substituieren und in die Verbindungsklasse der Oxidfluoridsulfide vorzustoßen. Die ersten Oxidfluoridsulfide dieser Art waren Lanthanoid-Verbindungen des Typs M_3OF_5S (hexagonal, $P6_3/m$) [3, 4]. Im Rahmen weiterer Synthesen konnte eine breite Strukturvielfalt mit anderen Zusammensetzungen wie etwa M_3OFS_3 (tetragonal, $I4/mmm$) [5], $M_3OF_3S_2$ (orthorhombisch, $Ccce$) [3] und $M_6O_2F_8S_3$ (hexagonal, $P6_3/m$) [6, 7] erschlossen werden. Auffallend für die beiden hexagonalen Phasen sind die deutlichen Parallelen im Bezug auf Gitterkonstanten und strukturelle Motive wie etwa analoge Koordinationspolyeder nach Art des PbFCl-Typs [8, 9], die auch in den reinen Fluoridsulfiden

© 2013 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

vom Formeltyp MFS (A-Typ: tetragonal, $P4/nnm$) [10] vorkommen. Für alle Oxidfluoridsulfide gilt, dass sie über dreiwertige Kationen (M^{3+}) verfügen und dass es zur Erhaltung der Elektroneutralität notwendig ist, eine Mischbesetzung der leichten Anionen ($Z^{n-} = F^-$ und/oder O^{2-}) vorzugeben. Diesen Verbindungen ist es gemeinsam, dass sie ausnahmslos leichtanionenzentrierte $(M^{3+})_4$-Tetraeder der Form $[ZM_4]^{m+}$ ausbilden, die in unterschiedlich kondensierter Form vorliegen. Solche Baueinheiten können für eine Reihe von interessanten physikalischen Eigenschaften verantwortlich sein, wie etwa magnetische Frustration [11], oder die Möglichkeit bieten, als potentielle Wirtsstrukturen für Lumineszenzanwendungen zu dienen [12]. Durch die Umsetzung von Metall (M), Trifluorid (MF_3), Sesquioxid (M_2O_3) und Schwefel (S) bei 850 °C in Metallkapseln gelangt man mit Natriumchlorid (NaCl) als Flussmittel zu reinphasigen Produkten der jeweils gewünschten Zusammensetzung. Für die hexagonalen $M_6O_2F_8S_3$-Vertreter (M = La–Nd, Sm, Gd) entstehen dabei Kristalle mit nadel- oder stäbchenförmigem Habitus. In diesem Artikel möchten wir auf deren strukturelle Eigenschaften, vor allem im Vergleich zu jenen des Formeltyps M_3OF_5S (M = Nd, Sm, Gd–Ho), näher eingehen.

Experimenteller Teil

Oxidfluoridsulfide der Lanthanoide mit der Zusammensetzung $M_6O_2F_8S_3$ (M = La–Nd, Sm, Gd) lassen sich auf analogen Synthesewegen wie die Verbindungen des Formeltyps M_3OF_5S (M = Nd, Sm, Gd–Ho) [4] erhalten, allerdings mit anderen, der Formel angepassten Stöchiometrieverhältnissen. Dabei werden als Reaktanden die betreffenden Lanthanoid-Metalle (M: ChemPur, 99,9 %, Karlsruhe) mit den dazugehörigen Trifluoriden (MF_3: ChemPur, 99,9 %, Karlsruhe) und Sesquioxiden (M_2O_3: ChemPur, 99,9 % Karlsruhe) sowie elementarem Schwefel (S: Sigma-Aldrich, 99,999 %, Steinheim) umgesetzt. Die Synthesen erfolgen über einen Zeitraum von sieben Tagen bei 850 °C in einer Natriumchloridschmelze als Flussmittel (NaCl: ChemPur, 99,9 %, Karlsruhe) entsprechend der Reaktionsgleichung:

$$6\,M + 8\,MF_3 + 2\,M_2O_3 + 9\,S \rightarrow 3\,M_6O_2F_8S_3\ .$$

Für die Vertreter mit Cer, Praseodym und Terbium werden die kommerziell erhältlichen Oxide CeO_2, Pr_6O_{11} und Tb_4O_7 (alle: 99,9 %, ChemPur, Karlsruhe) eingesetzt und durch *in-situ*-Synproportionierungsreaktionen mit dem betreffenden Metall gemäß

$$Ce + 3\,CeO_2 \rightarrow 2\,Ce_2O_3$$
$$4\,Pr + 3\,Pr_6O_{11} \rightarrow 11\,Pr_2O_3$$

und

$$2\,Tb + 3\,Tb_4O_7 \rightarrow 7\,Tb_2O_3$$

in die ansonsten nur schwer zugänglichen Sesquioxide überführt. Als Reaktionsbehälter eignen sich gasdicht verschweißte und mit Kieselglasampullen ummantelte Niob- bzw. Tantalkapseln (Fa. Plansee, Reutte/Österreich) am besten. Nach dem Abkühlen der Ampullen sind die luft- und wasserstabilen Produkte bequem mit demineralisiertem Wasser vom Flussmittel (NaCl) zu befreien. Die Kristalle der so gewonnenen Oxidfluoridsulfide vom Formeltyp $M_6O_2F_8S_3$ (M = La–Nd, Sm, Gd) sind meist farblos (Ausnahmen: M = Pr: grün, M = Nd: lila, M = Sm: gelb) und zeigen einen stäbchenförmigen bis nadeligen Habitus. Bei Variationen des Flussmittels (LiCl, NaF, CsCl und NH_4F) konnten jedesmal die gleichen Oxidfluoridsulfide dargestellt werden, womit ein möglicher Einbau von Alkalimetallkationen oder Chloridanionen in die Kristallstruktur der Zielverbindungen auszuschließen ist. Ausgewählte Einkristalle passender Qualität wurden auf einem IPDS-I-Diffraktometer der Firma Stoe & Cie (Darmstadt) vermessen. Die erhaltenen kristallographischen Daten und Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen sind in den Tabellen 1 – 5 zusammengefasst.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Kristallstruktur der Lanthanoid(III)-Oxidfluoridsulfide vom Formeltyp $M_6O_2F_8S_3$ (M = La–Nd, Sm, Gd) lässt sich hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/m$ (Nr. 176) mit $a \approx 1382 - 1326$ pm und $c \approx 398 - 376$ pm ($c/a \approx 0{,}288 - 0{,}284$) beschreiben. Tabelle 1 gibt Auskunft über die individuellen Gitterkonstanten. Das Koordinationspolyeder für die $(M1)^{3+}$-Kationen ist durch eine quadratisch-antiprismatische Umgebung mit einfacher Überkappung realisiert. Die quadratische Grundfläche wird dabei aus den Leichtanionen $(F3)^-/(O3)^{2-}$ (1 ×) und $(F4)^-/(O4)^{2-}$ (3 ×) aufgespannt, während die dazugehörige verdrehte Deckfläche aus vier S^{2-}-Anionen und einer überkappenden Ergänzung mit einem Fluorid-Anion ($(F1)^-$) besteht (Abb. 1, links). Im Gegensatz zu den Vertretern des Formeltyps M_3OF_5S (M = Nd, Sm, Gd–Ho) liegt bei den $M_6O_2F_8S_3$-Repräsentanten mit $(M2)^{3+}$ eine zweite

Tabelle 1. Kristallographische Daten für die Lanthanoid(III)-Oxidfluoridsulfide $M_6O_2F_8S_3$ (M = La–Nd, Sm, Gd) und ihre Bestimmung.

Kristallographische Daten: Kristallsystem: hexagonal, Raumgruppe: $P6_3/m$ (Nr. 176), $Z = 2$.

	CSD-Nummer	Gitterkonstanten[a]			V_m^a	D_x^a
		a [pm]	c [pm]	c/a	[cm^3 mol^{-1}]	[g cm^{-3}]
$La_6O_2F_8S_3$	424811	1382,34(9)	397,51(2)	0,2876	198,072	5,62
$Ce_6O_2F_8S_3$	424810	1370,97(9)	392,19(2)	0,2861	192,219	5,83
$Pr_6O_2F_8S_3$	424839	1363,56(9)	389,28(2)	0,2855	188,736	5,96
$Nd_6O_2F_8S_3$	424838	1354,78(9)	386,43(2)	0,2852	184,950	6,19
$Sm_6O_2F_8S_3$	424812	1340,23(8)	381,57(2)	0,2847	178,722	6,62
$Gd_6O_2F_8S_3$	424837	1325,82(8)	376,35(2)	0,2839	172,535	7,09

Messparameter: Messgerät: IPDS-I (Stoe & Cie GmbH, Darmstadt), verwendete Strahlung: MoK_α (Graphitmonochromator), $\lambda = 71{,}073$ pm.

	Messbereich			Messgrenze	$F(000)$	Absorptions-	Extinktion
	$\pm h$	$\pm k$	$\pm l$	$2\theta_{max}$ [°]	[e$^-$]	koeffizient μ [mm^{-1}]	$g/10^{-4}$
$La_6O_2F_8S_3$	21	21	5	65,71	956	19,6	28(2)
$Ce_6O_2F_8S_3$	19	19	5	60,36	968	21,5	4(2)
$Pr_6O_2F_8S_3$	20	20	5	65,80	980	23,4	56(6)
$Nd_6O_2F_8S_3$	20	20	5	65,61	992	25,5	16(2)
$Sm_6O_2F_8S_3$	20	20	5	65,62	1016	29,8	28(1)
$Gd_6O_2F_8S_3$	17	16	3	55,53	1040	34,9	22(2)

Datenreduktion: Datenkorrekturen mittels Untergrund-, Polarisations- und Lorentz-faktoren; numerische Absorptionskorrektur mit X-SHAPE [20].

	Zahl der gemessenen Reflexe	davon symmetrie-unabhängig	R_{int}	R_σ	Zahl der Reflexe mit $\lvert F_o\rvert > 4\,\sigma(F_o)$
$La_6O_2F_8S_3$	9471	894	0,059	0,031	677
$Ce_6O_2F_8S_3$	9298	690	0,091	0,044	520
$Pr_6O_2F_8S_3$	9182	850	0,055	0,028	661
$Nd_6O_2F_8S_3$	9813	834	0,059	0,032	635
$Sm_6O_2F_8S_3$	8631	820	0,084	0,055	568
$Gd_6O_2F_8S_3$	5204	517	0,091	0,032	470

Strukturlösung und -verfeinerung: Programme SHELXS-97 und SHELXL-97 [21, 22], Streufaktoren nach *International Tables*, Vol. C [23].

	R_1	R_1 mit $\lvert F_o\rvert > 4\,\sigma(F_o)$	wR_2	Goodness of Fit	Restelektronendichte ρ [e$^-$ × 10^6 pm^{-3}]	
					max.	min.
$La_6O_2F_8S_3$	0,043	0,027	0,064	0,946	2,13	−1,75
$Ce_6O_2F_8S_3$	0,058	0,036	0,079	0,971	2,59	−2,11
$Pr_6O_2F_8S_3$	0,047	0,035	0,089	0,957	2,11	−1,69
$Nd_6O_2F_8S_3$	0,041	0,024	0,051	0,954	2,03	−1,76
$Sm_6O_2F_8S_3$	0,060	0,030	0,051	0,906	1,87	−1,43
$Gd_6O_2F_8S_3$	0,031	0,026	0,064	1,071	4,42	−1,68

[a] Einkristalldaten; weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: +49-7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de, http://www.fiz-karlsruhe.de/request_for_deposited_data.html), unter Angabe der oben genannten Hinterlegungsnummern angefordert werden.

Kationenposition vor. Die $(M2)^{3+}$-Kationen zeigen dabei allerdings eine analoge Koordinationsfigur wie die singulären Polyeder im M_3OF_5S-Typ. Sie werden also primär in Form eines trigonalen Prismas umgeben, wobei auf jeder Dreiecksdeckfläche ein S^{2-}-Anion, ein F^--Anion ($(F2)^-$) und ein Leichtanion in gemischter Besetzung ($(F3)^-/(O3)^{2-}$ mit einem Verhältnis von Fluor zu Sauerstoff wie 2 : 1) zu liegen kommen. Ergänzt wird diese Sechserkoordination mit einer dreifachen Überkappung bestehend

		M = La	M = Ce	M = Pr	M = Nd	M = Sm	M = Gd
$M1$	x/a	0,13766(3)	0,13771(5)	0,13774(4)	0,13752(3)	0,13745(4)	0,13546(4)
	y/b	0,52516(3)	0,52531(5)	0,52553(4)	0,52533(3)	0,52529(4)	0,52420(4)
$M2$	x/a	0,23356(3)	0,23322(5)	0,23290(4)	0,23298(3)	0,23263(4)	0,23241(4)
	y/b	0,28609(3)	0,28671(5)	0,28700(4)	0,28699(3)	0,28734(4)	0,28793(3)
F1	x/a	$^1/_3$	$^1/_3$	$^1/_3$	$^1/_3$	$^1/_3$	$^1/_3$
	y/b	$^2/_3$	$^2/_3$	$^2/_3$	$^2/_3$	$^2/_3$	$^2/_3$
F2	x/a	0,1889(3)	0,1910(5)	0,1899(5)	0,1916(3)	0,1917(4)	0,1938(5)
	y/b	0,0898(3)	0,0910(5)	0,0911(5)	0,0922(3)	0,0937(4)	0,0944(5)
F3/O[a]	x/a	0,0702(3)	0,0696(5)	0,0703(5)	0,0695(3)	0,0695(4)	0,0688(5)
	y/b	0,3188(3)	0,3194(5)	0,3196(5)	0,3191(3)	0,3198(4)	0,3198(5)
F4/O[a]	x/a	0,4375(3)	0,4373(5)	0,4364(5)	0,4377(3)	0,4367(4)	0,4356(5)
	y/b	0,4161(3)	0,4159(5)	0,4158(5)	0,4165(3)	0,4159(4)	0,4160(5)
S	x/a	0,4712(1)	0,4722(2)	0,4724(2)	0,4729(1)	0,4731(2)	0,4758(2)
	y/b	0,1908(1)	0,1918(2)	0,1918(2)	0,1921(1)	0,1928(2)	0,1950(2)

[a] Fixiertes Besetzungsverhältnis von F : O = 2 : 1.

Tabelle 2. Atomkoordinaten für die sechs $M_6O_2F_8S_3$-Vertreter (M = La–Nd, Sm, Gd): $M1$ in *6h* (x, y, $^1/_4$); $M2$ in *6h* (x, y, $^1/_4$); F1 in *2c* ($^1/_3$, $^2/_3$, $^1/_4$); F2 in *6h* (x, y, $^1/_4$); F3/O3 in *6h* (x, y, $^1/_4$); F4/O4 in *6h* (x, y, $^1/_4$); S in *6h* (x, y, $^1/_4$).

aus einem Fluorid-Anion ($(F2)^-$) und zwei unterschiedlichen, gemischt vertretenen Leichtanionen ($(F3)^-/(O3)^{2-}$ und $(F4)^-/(O4)^{2-}$; Abb. 1, rechts). Über ausgewählte interatomare Abstände und Winkel hierzu informiert Tabelle 4. Die Entwicklung aller Parameter, wie etwa der Gitterkonstanten (Tabelle 1) und der interatomaren Abstände (Tabelle 4), entlang der $M_6O_2F_8S_3$-Serie (M = La–Nd, Sm, Gd) erfüllt die von der Lanthanoidenkontraktion nahegelegten Erwartungen: Kontinuierlich sinkende Zahlenwerte mit steigender Ordnungszahl. Allgemein entsteht die Zusammensetzung $M_6O_2F_8S_3$ aus M_3OF_5S, indem formal die Gitterkonstante a um den Faktor $\sqrt{2}$ vergrößert wird. Vergleicht man etwa die beiden hexagonalen Neodymverbindungen bezüglich ihrer Gitterkonstanten gemäß $a(Nd_6O_2F_8S_3) = \sqrt{2} \times a(Nd_3OF_5S)$, so gilt $1359\,\text{pm} = \sqrt{2} \times 961\,\text{pm}$. Für $Nd_6O_2F_8S_3$ findet man $a = 1355\,\text{pm}$ in guter Übereinstimmung damit, während die c-Achse in beiden Verbindungen mit $c(Nd_6O_2F_8S_3) = 386\,\text{pm}$ und $c(Nd_3OF_5S) = 378\,\text{pm}$ annähernd gleich ist. Als Konsequenz daraus verdoppelt sich in etwa das Volumen der Elementarzelle, aber die Zahl der Formeleinheiten ($Z = 2$) bleibt unverändert. Daher muss der Zelleninhalt ebenfalls verdoppelt werden, was anhand der Summenformeln leicht zu erklären ist. Wenn man zunächst die Zusammensetzung M_3OF_5S verdoppelt, so ergibt sich $M_6O_2F_{10}S_2$, wobei durch die anschließende volumenneutrale Substitution zweier F^--Anionen durch ein S^{2-}-Anion zwanglos die Zusammensetzung $M_6O_2F_8S_3$ resultiert.

In Analogie zu den Vertretern vom M_3OF_5S-Typ befinden sich die S^{2-}-Anionen in trigonal-prismatischer Umgebung von M^{3+}-Kationen. Diese $[SM_6]^{16+}$-Polyeder sind über ihre *trans*-ständigen Dreiecksflächen gemäß $^1_\infty\{[SM^f_{6/2}]^{7+}\}$ zu Strängen

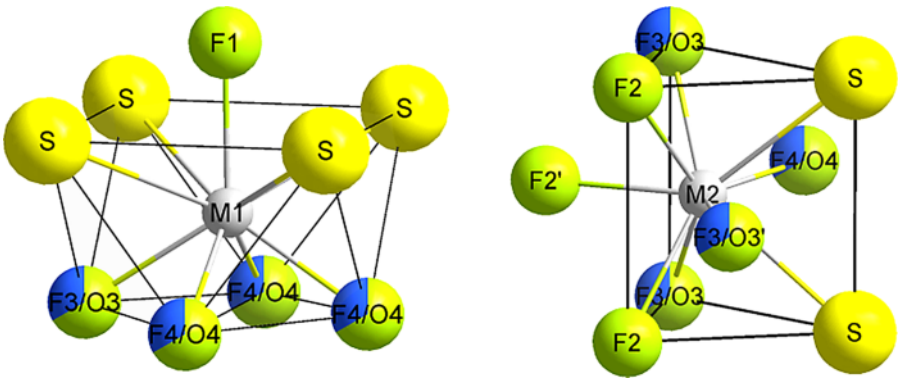

Abbildung 1. Anionische Koordinationssphäre des $(M1)^{3+}$-Kations mit einfach-überkappt quadratisch-antiprismatischer Umgebung (links) und des $(M2)^{3+}$-Kations mit dreifach-überkappt trigonal-prismatischer Umgebung (rechts).

Tabelle 3. Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter (U_{ij} [pm^2]) für die sechs $M_6O_2F_8S_3$-Vertreter (M = La–Nd, Sm, Gd); $U_{13} = U_{23} = 0$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}
$La_6O_2F_8S_3$				
La1	125(2)	123(2)	118(2)	56(1)
La2	212(2)	109(2)	108(2)	84(2)
F1	82(16)	U_{11}	250(42)	$1/2U_{11}$
F2	225(20)	123(18)	204(26)	90(16)
F3/O3[a]	145(17)	126(17)	130(22)	68(14)
F4/O4[a]	94(17)	110(10)	95(23)	64(16)
S	113(6)	106(6)	98(8)	57(5)
$Ce_6O_2F_8S_3$				
Ce1	126(3)	125(3)	218(5)	54(2)
Ce2	221(2)	116(3)	206(5)	91(2)
F1	89(26)	U_{11}	374(76)	$1/2U_{11}$
F2	280(32)	170(29)	244(43)	147(27)
F3/O3[a]	144(26)	155(27)	291(43)	93(23)
F4/O4[a]	63(26)	98(27)	175(41)	49(23)
S	103(10)	106(10)	199(16)	50(8)
$Pr_6O_2F_8S_3$				
Pr1	225(2)	228(2)	198(3)	108(2)
Pr2	315(3)	214(2)	185(3)	140(2)
F1	211(23)	U_{11}	258(52)	$1/2U_{11}$
F2	278(24)	238(24)	316(34)	150(21)
F3/O3[a]	236(22)	269(23)	189(29)	138(19)
F4/O4[a]	213(23)	173(21)	177(29)	91(19)
S	211(8)	214(8)	178(11)	112(6)
$Nd_6O_2F_8S_3$				
Nd1	137(2)	135(2)	124(2)	65(1)
Nd2	224(2)	121(2)	112(2)	95(1)
F1	92(16)	U_{11}	339(47)	$1/2U_{11}$
F2	215(18)	145(17)	178(25)	97(16)
F3/O3[a]	151(16)	134(16)	127(22)	75(14)
F4/O4[a]	91(16)	108(17)	73(23)	41(14)
S	116(6)	113(6)	120(8)	64(5)
$Sm_6O_2F_8S_3$				
Sm1	149(2)	149(2)	128(2)	72(2)
Sm2	234(2)	132(2)	121(3)	99(2)
F1	140(25)	U_{11}	223(58)	$1/2U_{11}$
F2	174(24)	140(23)	210(35)	72(20)
F3/O3[a]	157(22)	162(23)	131(32)	89(20)
F4/O4[a]	54(21)	92(22)	111(33)	13(19)
S	140(9)	137(9)	92(11)	83(8)
$Gd_6O_2F_8S_3$				
Gd1	149(3)	140(3)	113(3)	80(2)
Gd2	203(3)	111(3)	98(3)	89(2)
F1	234(32)	U_{11}	214(54)	$1/2U_{11}$
F2	195(28)	84(24)	160(29)	62(22)
F3/O3[a]	113(24)	156(26)	170(28)	72(21)
F4/O4[a]	109(26)	105(27)	63(27)	58(23)
S	144(10)	127(10)	92(11)	92(9)

[a] Fixiertes Besetzungsverhältnis von F : O = 2 : 1.

entlang [001] verknüpft. Im Formeltyp M_3OF_5S besetzen die S^{2-}-Anionen die spezielle Lage 2*c* ($^1/_3$, $^2/_3$, $^1/_4$) mit der Symmetrie $\bar{6}$. Im Gegensatz dazu kommen die S^{2-}-Anionen im Formeltyp $M_6O_2F_8S_3$ nicht mehr auf der sechszähligen Drehinversionsachse zu liegen, sondern nehmen die Wyckoff-Position 6*h* (x, y, $^1/_4$) mit der Symmetrie *m* ein. Dies führt im Falle der $M_6O_2F_8S_3$-Struktur zu einer Verdreifachung des Strukturmotivs der linearen $^1_\infty\{[SM^f_{6/2}]\}$-Ketten, wobei jeweils drei Einzelstränge über die $(M1)^{3+}\cdots(M1)^{3+}$-Prismenkanten zu erweiterten trigonalen Prismensträngen (Abb. 2) kondensiert sind, womit sich Dreiersäulen der Formulierung $^1_\infty\{[(SM^{f,k}_{4/4}M^f_{2/2})_3]^{12+}\}$ ergeben, die einen wichtigen Beitrag zur Aufweitung der Kristallstruktur für die Verbindungen des Typs $M_6O_2F_8S_3$ gegenüber jenen der Zusammensetzung M_3OF_5S liefern. Insgesamt weisen die Verbindungen des Formeltyps $M_6O_2F_8S_3$ (M = La–Nd, Sm, Gd) vier unterscheidbare Leichtanionenpositionen auf. Die $(F1)^-$-Anionen liegen genau im Zentrum eines planaren $(M^{3+})_3$-Dreiecks, und ebenso zeigen die $(F2)^-$-Anionen eine dreieckeckige M^{3+}-Koordination, jedoch mit dem Unterschied, dass das Fluoridanion um 86 – 94 pm aus der Ebene ausgelenkt ist (Abb. 3, oben). Die beiden übrigen Leichtanionenpositionen ($(F3)^-/(O3)^{2-}$ und $(F4)^-/(O4)^{2-}$) weisen verzerrt tetraedrische M^{3+}-Umgebungen auf (Abb. 3, unten). Die Verknüpfung der gemischtzentrierten $(M^{3+})_4$-Tetraeder findet über vier bzw. zwei *cis*-ständige Kanten statt, wobei die so entstehenden eindimensionalen Viererketten entlang der *c*-Achse verlaufen (Abb. 4).

Als grundlegende Problematik bei der Verfeinerung der Kristallstrukturen ist anzumerken, dass die Ähnlichkeit der Atomformfaktoren von O^{2-}- und F^--Anionen dazu führt, dass keine exakten gemischt besetzten Verfeinerungen als mögliche Modelle für eine Ausordnung durchführbar sind. Wenn man jedoch andere Seltenerdmetallverbindungen auf Fluorid- oder Oxidbasis betrachtet, so fällt auf, dass F^--Anionen eine trigonale Koordinationsgeometrie in Form von planaren oder aplanaren $[FM_3]^{8+}$-Dreiecken bevorzugen, während O^{2-}-Anionen im Vergleich dazu eher in sauerstoffzentrierten Tetraedern der Form $[OM_4]^{10+}$ vorzufinden sind. Eine weitere Möglichkeit zur Betrachtung der gemischt besetzten Leichtanionenpositionen kommt exemplarisch am Beispiel von $Gd_6O_2F_8S_3$ über die Madelunganteile der Gitterenergie (nach Hoppe: MAPLE ≡ *MA*delung *P*art of the *L*attice *E*nergy [13]) zur Anwendung. Ein systematisches Festlegen der Verteilung der O^{2-}-Anionen über die vier unterschiedlichen Fluorid-Positionen zeigt, dass wenn man $(F1)^-$ vollständig und $(F2)^-$ zu einem

Tabelle 4. Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in den sechs $M_6O_2F_8S_3$-Vertretern (M = La–Nd, Sm, Gd).

Abstände		M = La d [pm]	M = Ce d [pm]	M = Pr d [pm]	M = Nd d [pm]	M = Sm d [pm]	M = Gd d [pm]
$M1$–F1	1 ×	249,9	239,8	238,4	237,2	234,7	234,3
$M1$–F3/O3[a]	1 ×	251,9	249,1	248,0	246,6	243,0	241,4
$M1$–F4/O4[a]	2 ×	246,1	243,3	242,4	239,9	237,4	233,8
$M1$–F4/O4′[a]	1 ×	249,7	247,8	246,0	244,0	241,6	236,7
$M1$–S	2 ×	312,1	308,5	306,1	303,9	300,8	296,8
$M1$–S′	2 ×	314,2	310,3	308,5	306,3	302,2	297,8
$M1\cdots M1$	2 ×	397,5	392,2	389,3	386,4	381,6	376,4
$M1\cdots M1'$	2 ×	403,4	399,6	397,1	394,1	389,6	381,5
$M1\cdots M1''$	2 ×	419,0	415,4	412,9	410,8	406,5	406,0
$M1\cdots M2$	1 ×	405,4	401,4	398,8	396,3	391,8	386,7
$M1\cdots M2'$	2 ×	406,4	403,2	401,4	398,5	394,4	388,9
$M1\cdots M2''$	1 ×	413,0	408,6	406,0	403,4	398,3	393,6
$M2$–F2	1 ×	246,3	244,6	243,2	240,8	236,9	235,8
$M2$–F2′	2 ×	259,1	255,1	254,2	251,8	249,5	244,9
$M2$–F3/O3[a]	2 ×	249,4	246,9	246,1	243,8	241,5	238,4
$M2$–F3/O3′[a]	1 ×	251,5	249,8	247,0	246,1	243,3	238,8
$M2$–F4/O4[a]	1 ×	247,2	245,1	243,1	243,0	239,5	235,8
$M2$–S	2 ×	304,3	301,4	299,3	297,7	294,2	296,6
$M2\cdots M1$	1 ×	397,5	392,2	389,3	386,4	381,6	386,7
$M2\cdots M1'$	2 ×	403,4	399,6	397,1	394,1	389,6	388,9
$M2\cdots M1''$	1 ×	419,0	415,4	412,9	410,8	406,5	393,6
$M2\cdots M2$	2 ×	397,5	392,2	389,3	386,4	381,6	376,4
$M2\cdots M2'$	4 ×	415,3	411,7	409,4	406,7	402,3	389,1
Winkel		∢ [°]	∢ [°]	∢ [°]	∢ [°]	∢ [°]	∢ [°]
$M1$–F1–$M1$	3 ×	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0
$M2$–F2–$M2$	1 ×	100,2	100,5	99,9	100,2	99,8	100,3
$M2$–F2–$M2'$	2 ×	110,5	111,0	110,8	111,3	111,6	111,9
$M1$–F3/O3[a]–$M2$	2 ×	108,3	108,8	108,7	108,7	109,0	108,9
$M1$–F3/O3[a]–$M2'$	1 ×	110,3	110,0	110,2	109,9	110,0	110,1
$M2$–F3/O3[a]–$M2$	1 ×	105,7	105,2	104,5	104,9	104,4	104,2
$M2$–F3/O3[a]–$M2'$	2 ×	112,0	112,0	112,3	112,2	112,2	112,3
$M1$–F4/O4[a]–$M1$	1 ×	107,8	107,4	106,8	107,3	106,9	107,0
$M1$–F4/O4[a]–$M1'$	2 ×	108,9	108,9	108,8	109,1	108,8	108,3
$M1$–F4/O4[a]–$M2$	2 ×	110,9	111,3	111,6	111,2	111,6	111,7
$M1$–F4/O4[a]–$M2'$	1 ×	109,3	109,1	109,3	109,0	109,1	109,8
$M1$–S–$M1$	1 ×	78,5	78,4	78,2	78,2	78,3	78,2
$M1$–S–$M1'$	1 ×	79,1	79,0	79,0	79,0	78,7	78,7
$M1$–S–$M1''$	2 ×	84,0	84,3	84,4	84,6	84,8	86,0
$M1$–S–$M1'''$	2 ×	134,5	134,8	134,8	135,1	135,2	136,9
$M1$–S–$M2$	2 ×	82,2	82,3	82,4	82,4	82,4	82,0
$M1$–S–$M2'$	2 ×	83,4	83,8	83,8	83,8	83,8	83,5
$M1$–S–$M2''$	2 ×	134,2	133,9	134,0	133,9	133,6	132,6
$M1$–S–$M2'''$	2 ×	135,9	135,6	135,4	135,3	135,3	134,3
$M2$–S–$M2$	1 ×	81,6	81,2	81,1	80,9	80,9	80,1

[a] Fixiertes Besetzungsverhältnis von F : O = 2 : 1.

Tabelle 5. Motive der gegenseitigen Zuordnung in den Lanthanoid(III)-Oxidfluoridsulfiden vom Formeltyp $M_6O_2F_8S_3$ (M = La–Nd, Sm, Gd).

	F1	F2	F3/O3[a]	F4/O4[a]	S	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	

[a] Fixiertes Besetzungsverhältnis von F : O = 2 : 1.

Drittel mit O^{2-}-Anionen besetzt ein MAPLE-Wert von 8526 kcal mol^{-1} resultiert. Die alternative Kombination, bei der die $(F2)^-$-Position zu zwei Dritteln mit O^{2-}-Anionen besetzt wird, liefert 8332 kcal mol^{-1}. Als weitere Möglichkeit kann man die $(F3)^-$-Position zu zwei Dritteln mit Sauerstoff zu besetzen. In diesem Fall erzeugt das Modell 8745 kcal mol^{-1}. Die Be-

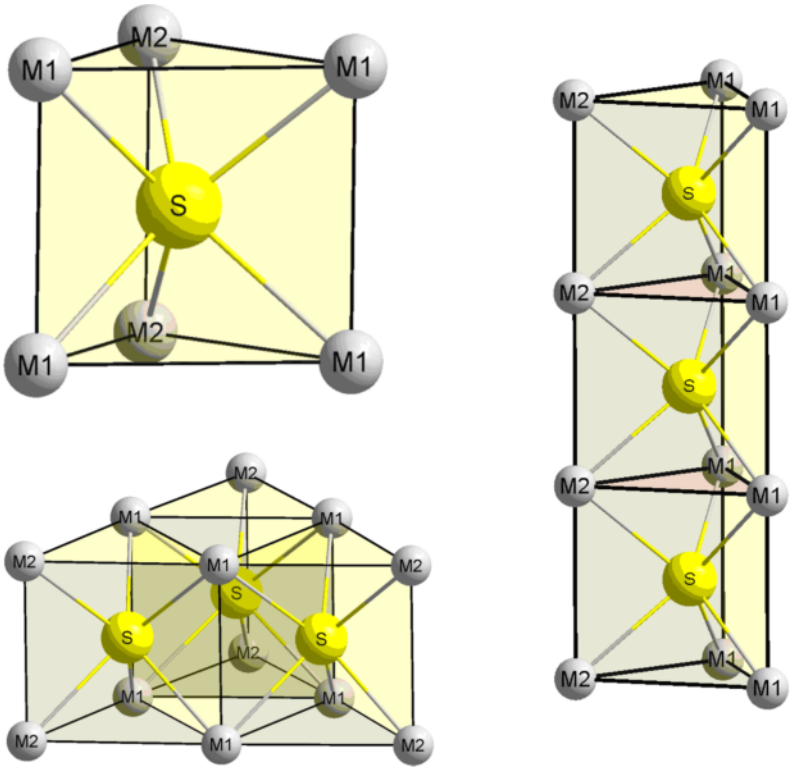

Abbildung 2. Koordinationspolyeder des S^{2-}-Anions mit trigonal-prismatischer Anordnung der M^{3+}-Kationen (links oben), lineare Kette der Form $^1_\infty\{[SM^f_{6/2}]^{7+}\}$ aus *trans*-flächenverknüpften $[SM_6]^{16+}$-Prismen (rechts) und trimere-Basiseinheit der Form $^1_\infty\{[(SM^{f,k}_{4/4}M^f_{2/2})_3]^{12+}\}$ (links unten), die durch Kantenverknüpfung daraus entsteht.

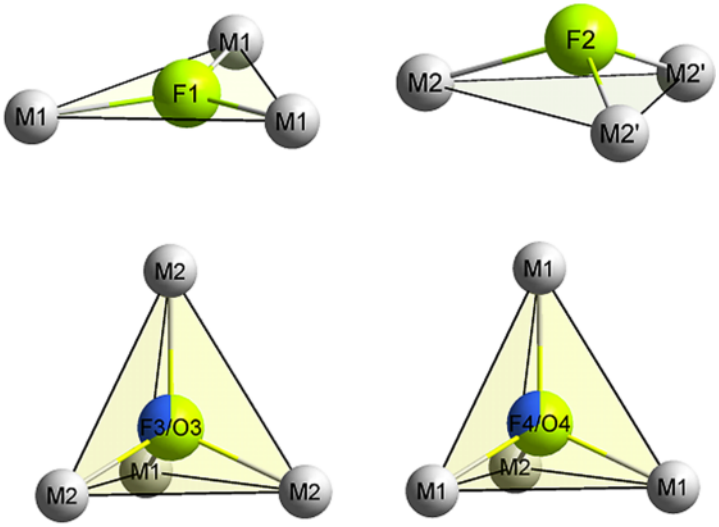

Abbildung 3. Koordinationspolyeder der Leichtanionen in den $M_6O_2F_8S_3$-Vertretern: $(F1)^-$: trigonal planar (oben links), $(F2)^-$: trigonal aplanar (oben rechts) und die gemischt besetzten $(M^{3+})_4$-Tetraeder um $(F3)^-/(O3)^{2-}$ und $(F4)^-/(O4)^{2-}$ (unten rechts und links).

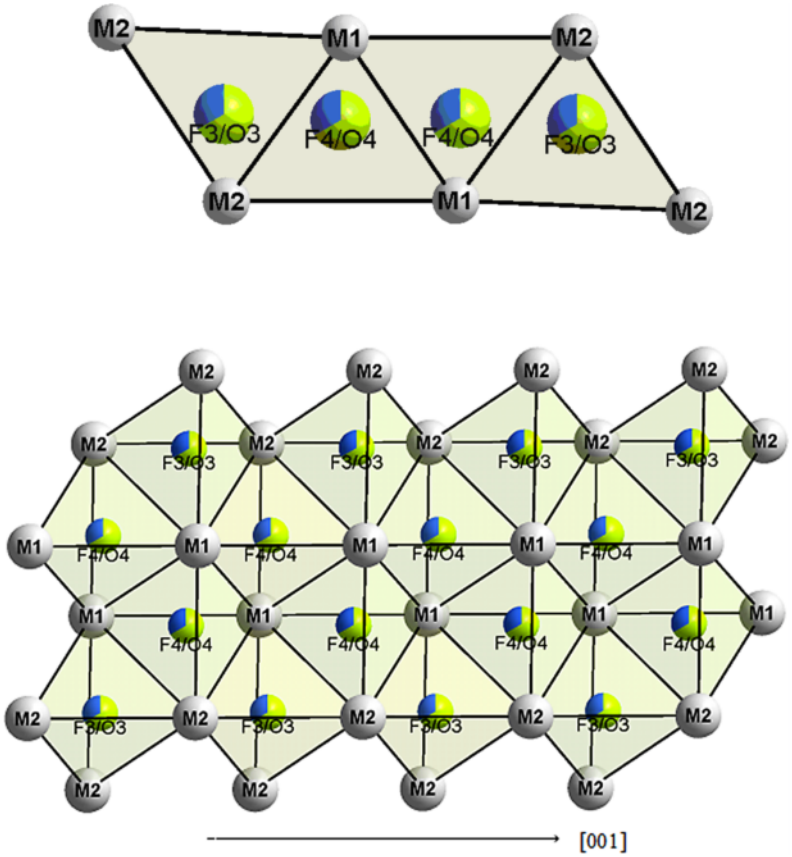

Abbildung 4. Viererkettenmotiv der über Kanten verknüpften, gemischt besetzten, leichtanionen-zentrierten Tetraeder $[(F/O)M_4]^{n+}$ im Verlauf der Ketten entlang der *c*-Achse auf die *ab*-Ebene projiziert (oben) und als perspektivische Aufsicht (unten) gezeigt.

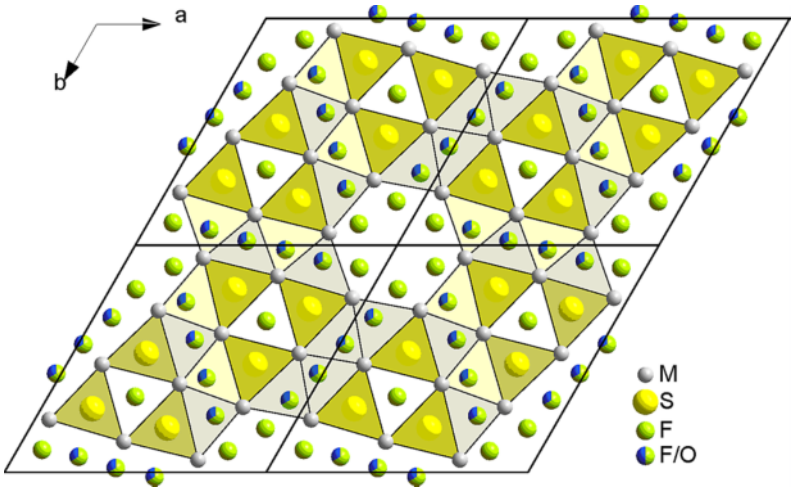

Abbildung 5. Gesamte Kristallstruktur der Lanthanoid(III)-Oxidfluoridsulfide vom Formeltyp $M_6O_2F_8S_3$ mit Blick auf die *ab*-Ebene mit leerer hexagonaler Kanalstruktur im Zentrum.

setzung aufzuteilen, um $(F3)^-$ und $(F4)^-$ jeweils zu einem Drittel durch Sauerstoff zu ersetzen, bringt einen MAPLE-Wert von 8753 kcal mol^{-1} hervor, der keinen signifikanten Unterschied zum vorangegangen Besetzungsmuster zeigt. Das MAPLE-Maximum findet sich, wenn die $(F4)^-$-Position mit zwei Dritteln von O^{2-}-Anionen besetzt wird, was als Hinweis für die reale Verteilung der O^{2-}-Anionen herangezogen werden kann. Darüber hinaus sind die beiden $(Gd^{3+})_4$-Tetraeder um $(F3)^-/(O3)^{2-}$ und $(F4)^-/(O4)^{2-}$ in $Gd_6O_2F_8S_3$ in ihren Größen keineswegs identisch, denn die Polyeder um die $(F3)^-/(O3)^{2-}$-Anionen weisen Abstände von 239 – 241 pm zu Gd^{3+} auf, während die $(F4)^-/(O4)^{2-}$-zentrierten Einheiten Werte von 234 – 237 pm zeigen. Wenn man die reinen fluorid-zentrierten Tetraeder $[FGd_4]^{11+}$ in A-GdFS [14] hiermit vergleicht, ergeben sich realistische F^-–Gd^{3+}-Abstände von 248 pm (4 ×). Das $(F4)^-/(O4)^{2-}$-zentrierte $(Gd^{3+})_4$-Tetraeder wartet also mit den kürzesten Abständen zu Gd^{3+} auf und ist demnach als ideales Koordinationspolyeder für eine höher geladene Teilchensorte (O^{2-}) zu betrachten, was als weiteres Indiz für eine Vorzugsbesetzung dieser Lage mit Sauerstoff gewertet werden kann. Bei der Hinterlegung der Kristallstrukturdaten haben wir diesem Umstand Rechnung getragen, bei der Strukturbeschreibung geben wir aber nach wie vor der gleichzeitigen Mischbesetzung beider $(M^{3+})_4$-Tetraedersorten den Vorzug.

Für die Verbindungen des Formeltyps $M_6O_2F_8S_3$ gilt in Analogie zu den Vertretern der Zusammensetzung M_3OF_5S ein Auftreten von erhöhter Restelektronendichte bei der Strukturverfeinerung, die sich in den hexagonalen Kanälen entlang [001], speziell in 2*a* (0, 0, $^1/_4$) und 2*b* (0, 0, 0) konzentriert (Abb. 5). Die Elektronendichte im Hinblick auf diese Kanäle zeigt aber, dass keine homogene Verteilung vorliegt, sondern eine Lokalisierung innerhalb der Oktaederlücken der durch Fluoridanionen aufgespannten Tunnel entsprechend der Wyckoff-Position 2*b* (0, 0, 0) auftritt. Diese Kanäle könnten theoretisch Aufenthaltsräume für weitere Kationen darstellen, was jedoch sowohl durch die variierten Synthesebedingungen (erfolgreich verwendete Flussmittel: LiCl, NaCl, NaF, CsCl und NH_4F) als auch durch Untersuchungen mit Hilfe der Elektronenstrahlenmikrosonde (Cameca SX100, Fa. Cameca, Paris/Frankreich) ausgeschlossen werden kann. Außerdem wurde dieser Sachverhalt bereits hinreichend gut an den Verbindungen Dy_3OF_5S [3] und $Ce_6O_2F_8S_3$ [6] beleuchtet und belegt. Allerdings konnte kürzlich mit $NaLa_6O_3F_9S_2$ (hexagonal, $P6_3/m$) [15] ein vermeintlich neuer Vertreter der M_3OF_5S-Serie mit im Vergleich zu den verwandten Verbindungen des Formeltyps M_3OF_5S auffällig großen Gitterkonstanten von $a \approx 1326$ pm und $c \approx 376$ pm erhalten und strukturell charakterisiert werden, der tatsächlich Na^+-Kationen in den Fluoridanionkanälen aufweist. Das Auftreten von hexagonalen Kanalstrukturen mit der Raumgruppe $P6_3/m$ ist indes kein Einzelphänomen und lässt sich auch bei anderen Verbindungen beobachten. Als Beispiele seien hier nur UCl_3 [16] und Nb_3S_4 [17] als binäre Strukturtypen sowie mit NaU_2Cl_6 [18] und $K_{0,6}Ti_6S_8$ [19] ihre aufgefüllten Varianten genannt.

[1] I. Kandarakis, D. Cavouras, *Appl. Radiat. Isot.* **2001**, *54*, 821.
[2] T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 3084.
[3] H. Grossholz, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1012.
[4] H. Grossholz, O. Janka, Th. Schleid, *Z. Naturforsch.* **2011**, *66b*, 213.
[5] S. Strobel, A. C. Müller, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1940.
[6] H. Grossholz, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2000**, *Suppl. 17*, 118.
[7] H. Grossholz, *Dissertation*, Universität Stuttgart, Stuttgart (Deutschland) **2003**.
[8] W. Nieuwenkamp, J. M. Bijvoet, *Z. Kristallogr.* **1932**, *81*, 469.
[9] F. A. Bannister, M. H. Hey, *Mineral. Mag.* **1934**, *23*, 587.
[10] Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1700.
[11] S. Strobel, A. Choudhury, P. K. Dorhout, C. Lipp, Th. Schleid, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4936.
[12] H. A. Höppe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3572.
[13] R. Hübenthal, R, Hoppe, Programm MAPLE 4.0, Universität Gießen, Gießen (Deutschland) **1995**.
[14] Th. Schleid, H. Grossholz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 469.
[15] D. D. Zimmermann, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2013**, *Suppl. 33*, 94.

[16] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1948**, *1*, 265.
[17] A. F. J. Ruysink, F. Kadijk, A. J. Wagner, F. Jellinek, *Acta Crystallogr.* **1968**, *B24*, 1614.
[18] Th. Schleid, G. Meyer, *Naturwissenschaften* **1989**, *76* 118.
[19] R. Schöllhorn, W. Schramm, D. Fenske, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19* 492.
[20] W. Herrendorf, H. Bärnighausen, HABITUS, Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur; als Version X-SHAPE (Version 1.06), Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Deutschland) **1999**.
[21] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467.
[22] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.
[23] Th. Hahn, A. J. C. Wilson (Hrsg.), *International Tables for Crystallography*, Vol. *C*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London **1992**.