

# Oxidfluoridsulfide der Lanthanoide vom Formeltyp $M_3\text{OF}_5\text{S}$ ( $M = \text{Nd, Sm, Gd-Ho}$ )

Oxide Fluoride Sulfides of the Lanthanoids with the Formula  $M_3\text{OF}_5\text{S}$  ( $M = \text{Nd, Sm, Gd-Ho}$ )

Hagen Grossholz, Oliver Janka und Thomas Schleid

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, 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. **2011**, 66b, 213–220; received November 19, 2010

First attempts to synthesize a lanthanoid(III) oxide fluoride sulfide were successful by reacting  $\text{DyF}_3$  and  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  with dysprosium and sulfur in a 2:5:1:3 molar ratio at 850 °C in tightly sealed tantalum ampoules. In analogy to the dysprosium compound  $\text{Dy}_3\text{OF}_5\text{S}$ , the other representatives of the  $M_3\text{OF}_5\text{S}$  series with  $M = \text{Nd, Sm, Gd-Ho}$  could be prepared as well. Almost phase-pure samples were obtained under similar flux-assisted (NaCl) conditions according to  $2M + 5\text{MF}_3 + M_2\text{O}_3 + 3\text{S} \rightarrow 3M_3\text{OF}_5\text{S}$ . In the hexagonal crystal structure (space group:  $P6_3/m$ ;  $a \approx 961–939$  pm,  $c \approx 378–367$  pm;  $c/a \approx 0.39$ ,  $V_m \approx 91–84$  cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>,  $Z = 2$ ), the  $M^{3+}$  cations reside in ninefold anionic coordination realized as tricapped trigonal prisms formed by seven light ( $\text{O}^{2-}/\text{F}^-$ ) and two heavier  $\text{S}^{2-}$  anions. One light-anion position exhibits the exclusive character of  $\text{F}^-$  in trigonal non-planar coordination ( $\text{CN} = 3$ ), while the other position with a tetrahedral cationic environment ( $\text{CN} = 4$ ) is mixed occupied by  $\text{F}^-$  and  $\text{O}^{2-}$  in a 2:1 ratio. The  $\text{S}^{2-}$  anions are coordinated in a trigonal prismatic way by six  $M^{3+}$  cations. From the data of single-crystal X-ray structure analyses, no indication of any ordering for the  $\text{O}^{2-}$  and  $\text{F}^-$  anions could be obtained, but bond-valence and MAPLE calculations confirmed the results of electron-beam microanalyses carried out earlier to reveal ordered models for  $\text{Dy}_3\text{OF}_5\text{S}$ .

**Key words:** Lanthanides, Oxide Fluoride Sulfides, Crystal Structures

## Einleitung

Optische Leuchtstoffe und Röntgenphosphore auf Basis der  $\text{PbFCl}$ -Struktur [1, 2], die entweder  $M^{2+}$ -Kationen der 4f-Elemente in reiner Halogenid-Matrix (z. B.  $\text{BaFCl} : \text{Eu}^{2+}$  [3]) oder  $M^{3+}$ -Kationen in Oxidhalogeniden (z. B.  $\text{LaOBr} : \text{Ce}^{3+}$  [4]) enthalten, sind bereits seit geraumer Zeit bekannt. Es stellt sich aber die Frage, ob diese Lumineszenz-Eigenschaften nicht auch bei anderen Lanthanoid(III)-Fluorid-Derivaten als nur den Oxidfluoriden vom Formeltyp  $MOF$  ( $M = \text{La-Nd, Sm-Lu}$ ) [5] zu finden sein werden. Hierbei sollen möglichst „optisch inaktive“ Wirtsstrukturen angestrebt werden, in die lumineszenzfähige  $M^{3+}$ -Kationen der 4f-Elemente eingebaut werden können. Um strahlungslose Quenching-Prozesse zu unterdrücken, müssen neben verdünnten Dotierungen [4] auch möglichst „harte“ gegenionische Gitterbausteine im Sinne des Pearson-Konzepts [6] ge-

wählt werden. Hierbei rücken neben rein fluoridischen (z. B.  $\text{LaF}_3 : \text{Ce}^{3+}$  [7]) oder rein oxidischen Binärphasen (z. B.  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  [4]) auch gemisch-anionische Verbindungen in den Blickpunkt des Interesses. Neben Selten-Erd-Metall(III)-Fluoridsulfiden  $MFS$  ( $M = \text{Y, La-Nd, Sm-Er}$ ) [8–10], die mit der  $\text{PbFCl}$ -Struktur kristallisierend eine enge strukturelle Verwandtschaft zu den formal analogen Selten-Erd-Metall(III)-Oxidchloriden  $MOCl$  zeigen, lassen sich auch bei Selten-Erd-Metall(III)-Oxidfluoriden solche Eigenschaften nachweisen (z. B.  $\text{YOF} : \text{Eu}^{3+}$  [11]). Selbst Selten-Erd-Metall(III)-Oxidsulfide finden in diesen Bereichen bereits Anwendung, beispielsweise  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{3+}$  als roter Phosphor in Bildröhren [4]. Ein weiterer logischer Schritt ist daher die Kombination der unterschiedlichen Möglichkeiten zu beispielsweise Oxidfluoridsulfiden der dreiwertigen Selten-Erd-Elemente. Hier sind bereits unterschiedliche Zusammensetzungen bekannt, unter anderem  $M_3\text{OF}_5\text{S}$  [12],

Tabelle 1. Kristallographische Daten für die Lanthanoid(III)-Oxidfluoridsulfide  $M_3\text{OF}_5\text{S}$  ( $M = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Ho}$ ) und ihre Bestimmung.

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

	CSD-Nummer	$a$ [pm]	$c$ [pm]	$c/a$	$V_m^a$ [ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ]	$D_x^a$ [ $\text{g cm}^{-3}$ ]
$\text{Nd}_3\text{OF}_5\text{S}$	422164	960,71(6)	378,35(2)	0,3938	91,059	6,32
$\text{Sm}_3\text{OF}_5\text{S}$	422165	954,83(6)	374,62(2)	0,3923	89,061	6,67
$\text{Gd}_3\text{OF}_5\text{S}$	422162	948,65(5)	371,14(2)	0,3912	87,095	7,06
$\text{Tb}_3\text{OF}_5\text{S}$	422161	945,49(5)	369,51(2)	0,3908	86,136	7,20
$\text{Dy}_3\text{OF}_5\text{S}$	95759	942,37(5)	367,96(2)	0,3905	85,210	7,40
$\text{Ho}_3\text{OF}_5\text{S}$	422163	939,14(5)	366,53(2)	0,3903	84,298	7,57

**Messparameter:** Messgerät: IPDS, verwendete Strahlung:  $\text{MoK}_\alpha$  (Graphitmonochromator),  $\lambda = 71,073 \text{ pm}$

	$\pm h$	$\pm k$	$\pm l$	Messbereich $\theta_{\max}$ [°]	F(000) $e^-$	Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	Extinktion $g/10^{-3}$
$\text{Nd}_3\text{OF}_5\text{S}$	14	14	5	66,17	498	25,7	21(2)
$\text{Sm}_3\text{OF}_5\text{S}$	14	14	4	65,61	510	29,8	79(3)
$\text{Gd}_3\text{OF}_5\text{S}$	14	14	5	66,01	522	34,4	21(2)
$\text{Tb}_3\text{OF}_5\text{S}$	14	14	5	66,01	528	37,1	56(2)
$\text{Dy}_3\text{OF}_5\text{S}$	14	14	4	65,95	534	39,6	57(2)
$\text{Ho}_3\text{OF}_5\text{S}$	14	14	4	65,35	540	42,4	185(7)

**Datenreduktion:** Datenkorrekturen mittels Untergrund-, Polarisations- und Lorentz-Faktoren; Numerische Absorptionskorrektur mittels X-SHAPE [31]

	Gemessene Reflexe	Symmetrieunabhängige Reflexe	$R_{\text{int}}$	$R_\sigma$	Reflexe mit $ F_o  \geq 4 \sigma(F_o)$
$\text{Nd}_3\text{OF}_5\text{S}$	4497	422	0,043	0,017	385
$\text{Sm}_3\text{OF}_5\text{S}$	4345	387	0,064	0,022	355
$\text{Gd}_3\text{OF}_5\text{S}$	5443	388	0,035	0,010	372
$\text{Tb}_3\text{OF}_5\text{S}$	4746	387	0,059	0,019	358
$\text{Dy}_3\text{OF}_5\text{S}$	4873	380	0,045	0,014	365
$\text{Ho}_3\text{OF}_5\text{S}$	4038	366	0,054	0,018	351

**Strukturlösung und -verfeinerung:** Programme SHELXS-86 und SHELXL-93 [32, 33], Streufaktoren nach International Tables, Vol. C [34]

	$R_1$	$R_1$ mit $ F_o  \geq 4 \sigma(F_o)$	$wR_2$	Goodness of Fit (GoF)	Restelektronendichte $\rho$ [ $\text{e}^- 10^6 \text{ pm}^{-3}$ ]	
$\text{Nd}_3\text{OF}_5\text{S}$	0,028	0,025	0,065	1,058	2,14	-1,32
$\text{Sm}_3\text{OF}_5\text{S}$	0,024	0,021	0,051	1,147	2,07	-1,38
$\text{Gd}_3\text{OF}_5\text{S}$	0,025	0,024	0,063	1,136	2,09	-1,65
$\text{Tb}_3\text{OF}_5\text{S}$	0,041	0,038	0,096	1,081	3,49	-2,96
$\text{Dy}_3\text{OF}_5\text{S}$	0,022	0,021	0,054	1,217	1,06	-1,29
$\text{Ho}_3\text{OF}_5\text{S}$	0,026	0,025	0,049	1,116	1,67	-1,40

<sup>a</sup> Einkristalldaten. Details zu den Röntgenstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, (Fax: +49-7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de, [http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DB/icsd/depot\\_anforderung.html](http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DB/icsd/depot_anforderung.html)) unter Angabe der oben genannten Hinterlegungsnummern erhalten werden.

$M_6\text{O}_2\text{F}_8\text{S}_3$  [13],  $M_3\text{OFS}_3$  [14] und  $M_3\text{OF}_3\text{S}_2$  [14, 15]. Allen diesen Verbindungen ist gemeinsam, dass sie, wie auch die neuen Repräsentanten des hier vorgestellten Formeltyps  $M_3\text{OF}_5\text{S}$  ( $M = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Ho}$ ), weitgehend farblos sind und nur gelegentlich die schwache Eigenfarbe des enthaltenen  $M^{3+}$ -Kations zeigen. Dies ist dahingehend wünschenswert, als diese Oxidfluoridsulfide keine Farben auf der Basis von Charge-Transfer-Effekten aufweisen sollten, die im Normalfall zum Quenching beitragen und solche Stoffe als Wirtsstrukturen für  $M^{3+}$ -dotierte Leuchststoffe mit Lanthanoid-Beteiligung unbrauchbar machen.

## Experimenteller Teil

Lanthanoid(III)-Oxidfluoridsulfide mit der Zusammensetzung  $M_3\text{OF}_5\text{S}$  ( $M = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Ho}$ ) lassen sich durch Umsetzung des Lanthanoid-Metalls ( $M$ : ChemPur, 99,9 %, Karlsruhe) mit dem betreffenden Trifluorid ( $MF_3$ : ChemPur, 99,9 %, Karlsruhe) und Sesquioxid ( $M_2\text{O}_3$ : ChemPur, 99,9 %, Karlsruhe) sowie elementarem Schwefel (S: Sigma-Aldrich, 99,999 %, Steinheim) innerhalb von sieben Tagen bei 850 °C unter Zugabe von Natriumchlorid (NaCl, 99,9 %, ChemPur, Karlsruhe) als Flussmittel gemäß der Reaktionsgleichung

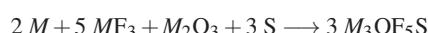


Tabelle 2. Atomkoordinaten für die sechs  $M_3\text{OF}_5\text{S}$ -Vertreter ( $M$  in  $6h$  ( $x, y, 1/4$ ); F1 in  $6h$  ( $x, y, 1/4$ ); F2/O in  $6h$  ( $x, y, 1/4$ ); S in  $2c$  ( $1/3, 2/3, 1/4$ ).

	$M = \text{Nd}$	$M = \text{Sm}$	$M = \text{Gd}$	$M = \text{Tb}$	$M = \text{Dy}$	$M = \text{Ho}$
$M$	$x/a$ 0,41169(4)	0,41089(3)	0,41105(4)	0,41118(5)	0,41123(4)	0,41057(5)
	$y/b$ 0,28529(4)	0,29204(3)	0,29220(4)	0,29217(5)	0,29192(4)	0,29157(5)
F1	$x/a$ 0,1545(6)	0,1521(4)	0,1519(5)	0,1518(7)	0,1522(5)	0,1520(7)
	$y/b$ 0,2655(6)	0,2658(4)	0,2650(5)	0,2646(7)	0,2652(5)	0,2654(7)
F2/O <sup>a</sup>	$x/a$ 0,4300(6)	0,4296(4)	0,4293(5)	0,4300(7)	0,4296(5)	0,4294(7)
	$y/b$ 0,0440(6)	0,0485(4)	0,0484(5)	0,0486(7)	0,0478(5)	0,0480(7)

<sup>a</sup> Fixiertes Besetzungsverhältnis von F:O = 2:1.

einkristallin und nahezu phasenrein erhalten. Im Falle von Terbium kann statt des problematischen  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  das kommerziell erhältliche  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  Verwendung finden, so dass die Gleichung hierfür



lauten muss. Als Reaktionsbehälter haben sich evakuierte, gasdicht verschweißte und mit Kieselglas ummantelte Tantalampullen (Fa. Plansee, Reutte, Österreich) bewährt. Die Synthese der Europiumverbindung gestaltet sich hingegen schwierig. Unter Verwendung von Tantalampullen bilden sich immer reduzierte Europiumphasen (z. B.  $\text{Eu}_3\text{F}_4\text{S}_2$  [16] und  $\text{EuTa}_2\text{O}_6$  [17]), jedoch nie das gewünschte Produkt  $\text{Eu}_3\text{OF}_5\text{S}$ . In vielen Fällen kann die Synthese ausweichend und höchst vorteilhaft in Platinampullen durchgeführt werden. Allerdings erweist sich auch Platin als nicht unproblematisch, da es aufgrund seiner Thiophilie ebenfalls zur Reaktion neigt und unter Bildung von Platininsulfid (PtS) [18] dem System den zur Bildung der gewünschten Produkte notwendigen Schwefel entzieht. Leider führten auch Experimente mit einem Überschuss an Schwefel nicht zur Bildung des erhofften  $\text{Eu}_3\text{OF}_5\text{S}$ . Die erhaltenen luft- und wasserbeständigen, fast farblosen, hochkristallinen Produkte vom Formeltyp  $M_3\text{OF}_5\text{S}$  mit den anderen Lanthanoiden ( $M = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Ho}$ ) zeigen einen stäbchen- bis nadelförmigen Habitus und lassen sich problemlos durch Waschen von anhaftendem Flüssmittel (NaCl) befreien. Bei Versuchen mit unterschiedlichen anderen Flüssmitteln (LiCl und CsCl sowie  $\text{NH}_4\text{F}$ ) konnten ebenfalls die oben genannten Verbindungen erhalten werden, womit sich der Einbau von sowohl Alkalimetall-Kationen als auch Chlorid-Anionen ausschließen lässt. Ausgewählte Einkristalle geeigneter Qualität wurden auf einem IPDS-Diffraktometer vermessen, die gesammelten Daten und Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen sind in den Tabellen 1–3 zusammengefasst.

## Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Kristallstruktur der Lanthanoid(III)-Oxidfluoridsulfide vom Formeltyp  $M_3\text{OF}_5\text{S}$  ( $M = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Ho}$ ) lässt sich hexagonal in der Raumgruppe

Tabelle 3. Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  [ $\text{pm}^2$ ] für die Lanthanoid(III)-Oxidfluoridsulfide  $M_3\text{OF}_5\text{S}$  ( $M = \text{Nd, Sm, Gd-Ho}$ ),  $U_{13} = U_{23} = 0$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$
$\text{Nd}_3\text{OF}_5\text{S}$				
Nd	76(2)	72(2)	75(2)	43(1)
F1	141(18)	178(19)	167(25)	100(16)
F2/O <sup>a</sup>	80(16)	80(16)	96(20)	29(14)
S	90(6)	$U_{11}$	110(14)	$1/2 U_{11}$
$\text{Sm}_3\text{OF}_5\text{S}$				
Sm	129(2)	219(2)	186(2)	94(1)
F1	136(13)	183(13)	233(18)	104(11)
F2/O <sup>a</sup>	134(13)	129(12)	175(18)	68(11)
S	111(5)	$U_{11}$	160(11)	$1/2 U_{11}$
$\text{Gd}_3\text{OF}_5\text{S}$				
Gd	121(2)	214(2)	114(3)	91(1)
F1	152(17)	175(18)	149(22)	98(15)
F2/O <sup>a</sup>	107(16)	129(16)	107(22)	65(14)
S	105(6)	$U_{11}$	92(14)	$1/2 U_{11}$
$\text{Tb}_3\text{OF}_5\text{S}$				
Tb	143(3)	242(3)	145(4)	107(2)
F1	159(23)	214(23)	220(30)	118(20)
F2/O <sup>a</sup>	110(20)	112(19)	209(32)	56(17)
S	108(8)	$U_{11}$	149(18)	$1/2 U_{11}$
$\text{Dy}_3\text{OF}_5\text{S}$				
Dy	151(2)	245(2)	159(3)	110(1)
F1	162(16)	196(16)	206(21)	101(14)
F2/O <sup>a</sup>	152(15)	157(15)	195(22)	97(13)
S	124(6)	$U_{11}$	148(13)	$1/2 U_{11}$
$\text{Ho}_3\text{OF}_5\text{S}$				
Ho	173(3)	268(3)	200(3)	121(2)
F1	204(24)	211(24)	266(34)	101(21)
F2/O <sup>a</sup>	158(23)	155(22)	261(35)	76(19)
S	143(8)	$U_{11}$	198(20)	$1/2 U_{11}$

<sup>a</sup> Fixiertes Besetzungsverhältnis von F:O = 2:1.

$P6_3/m$  (Nr. 176) mit  $a = 961\text{--}939 \text{ pm}$  und  $c = 378\text{--}367 \text{ pm}$  ( $c/a = 0,389\text{--}0,391$ ) beschreiben (Abb. 1). Die Lanthanoid(III)-Kationen sind von zwei Fluorid- und zwei Sulfid-Anionen sowie zwei Teilchen, die im statistischen Verhältnis von 2:1 durch Fluor und Sauerstoff repräsentiert werden müssen, trigonal prismatisch umgeben. Schließlich treten noch drei über den Prismenrechtecksflächen sitzende Anionen

Tabelle 4. Ausgewählte interatomare Abstände ( $d$  [pm]) und Winkel ( $\angle$  [ $^\circ$ ]) in den Lanthanoid(III)-Oxidfluoridsulfiden  $M_3OF_5S$  ( $M = Nd, Sm, Gd-Ho$ ).

Abstände	$M = Nd$ $d$ [pm]	$M = Sm$ $d$ [pm]	$M = Gd$ $d$ [pm]	$M = Tb$ $d$ [pm]	$M = Dy$ $d$ [pm]	$M = Ho$ $d$ [pm]
$M-F1$	(1×)	238,1	235,6	234,0	233,3	232,5
-F1'	(2×)	245,0	244,3	242,8	242,1	240,9
-F2/O	(2×)	243,2	238,5	236,4	235,8	233,7
-F2/O'	(1×)	241,1	239,4	237,9	236,5	235,9
-F2/O''	(1×)	243,8	242,0	240,4	239,7	238,1
-S	(2×)	294,3	294,4	292,1	290,9	289,7
-M	(2×)	378,4	374,6	371,1	369,5	368,0
-M'	(2×)	390,5	392,7	389,6	388,3	386,4
-M''	(4×)	398,7	396,7	394,0	392,7	391,3
-M'''	(2×)	405,9	393,3	390,6	389,1	387,6
Winkel		$\angle$ [ $^\circ$ ]				
$M-F1-M$	(1×)	101,1	100,1	99,7	99,5	99,6
$M-F1-M'$	(2×)	111,2	111,5	111,4	111,4	111,5
$M-F2/O-M$	(1×)	102,1	103,5	103,4	103,2	103,3
$M-F2/O-M'$	(1×)	107,3	109,6	109,5	109,6	109,5
$M-F2/O-M''$	(2×)	110,8	110,5	110,5	110,6	110,7
$M-F2/O-M'''$	(2×)	112,9	111,3	111,4	111,4	111,3
$M-S-M$	(3×)	80,0	79,0	78,9	78,9	78,7
$M-S-M'$	(6×)	83,1	83,8	83,9	84,0	84,1
$M-S-M''$	(6×)	135,0	134,6	134,6	134,6	134,5

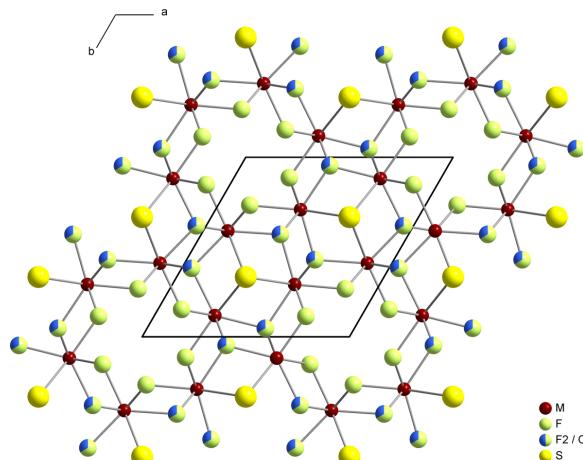


Abb. 1. Blick auf die erweiterte Elementarzelle der  $M_3OF_5S$ -Strukturen entlang der kristallographischen  $c$ -Achse, die gemischtbesetzte F2/O-Position ist in geteilten Kugeln dargestellt.

(ein Fluorid- und zwei gemischtbesetzte Fluorid- bzw. Oxid-Anionen) ebenfalls in die Koordinationssphäre des  $M^{3+}$ -Kations ein, so dass sich ein dreifach überkapptes trigonales Prisma mit einer Koordinationszahl von neun als Koordinationspolyeder ergibt (Abb. 2). Über ausgewählte interatomare Abstände und Winkel informiert Tabelle 4.

Die in den Lanthanoid(III)-Oxidfluoridsulfiden vom  $Dy_3OF_5S$ -Typ [12] durch  $M^{3+}$  und  $S^{2-}$  aufgebau-

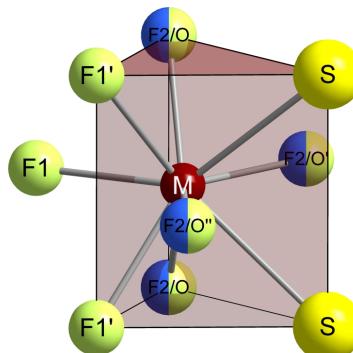


Abb. 2. Koordinationspolyeder der  $M^{3+}$ -Kationen in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas.

te Teilstruktur kann als ein Arrangement im *anti-UCl<sub>3</sub>*-Typ [19, 20] betrachtet werden, wobei durch die deutliche Aufweitung der hexagonalen Ebene (z. B.  $Nd_3OF_5S$ :  $a \approx 961$  pm,  $c \approx 379$  pm,  $c/a \approx 0,394$ ,  $V_m \approx 91,06 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ; zum Vergleich:  $NdCl_3$ :  $a \approx 740$  pm,  $c \approx 424$  pm,  $c/a \approx 0,573$ ,  $V_m \approx 62,55 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , jeweils für  $Z = 2$ ) die Koordinationsverhältnisse nicht mehr gemäß  $UCl_{9/3}$ , sondern gemäß  $SM_{6/2}$  beschrieben werden müssen (vgl. Tabelle 5 mit den Motiven der gegenseitigen Zuordnung). Die  $S^{2-}$ -Anionen sind demnach in Form eines trigonalen Prismas von sechs  $M^{3+}$ -Kationen umgeben (Abb. 3, links) und das  $M^{3+}$ -Kation selbst weist seinerseits nur noch eine Koordinationszahl von zwei (entsprechend einer  $S^{2-} \cdots S^{2-}$ -

Tabelle 5. Motive der gegenseitigen Zuordnung in den Lanthanoid(III)-Oxidfluoridsulfiden  $M_3OF_5S$  ( $M = Nd, Sm, Gd-Ho$ ).

	F1	F2/O	S	CN
$M$	3 / 3	4 / 4	2 / 6	9
CN	3	4	6	

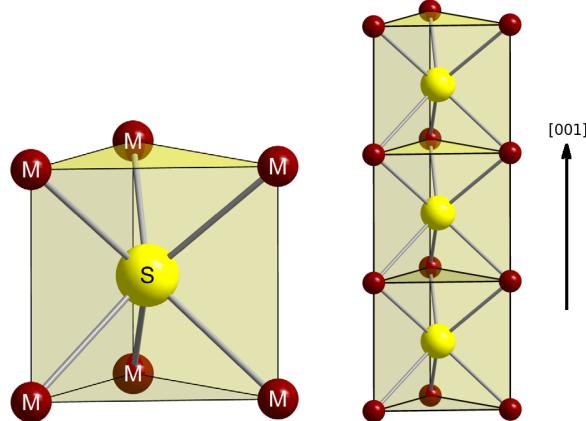


Abb. 3.  $[SM_6]^{16+}$ -Polyeder in Form von trigonalen Prismen (links), die über gemeinsame Dreiecksflächen zu Strängen gemäß  $1\infty\{[SM_{6/2}^f]^{7+}\}$  (rechts) entlang [001] verknüpft sind.

Längskante des dreifach überkappten trigonalen Prismas aus Anionen um  $M^{3+}$ ) gegenüber den  $S^{2-}$ -Anionen auf. Die so beschriebenen  $1\infty\{[SM_{6/2}^f]^{7+}\}$ -Stränge aus dreiecksflächen-kondensierten Prismen aus  $M^{3+}$ -Kationen und  $S^{2-}$ -Zentralanionen (Abb. 3, rechts) werden von Strängen aus kantenverknüpften, oxidfluorid-zentrierten  $(M^{3+})_4$ -Tetraedern umgeben (Abb. 4, oben), welche ihrerseits zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind (Abb. 4, unten).

Aufgrund der Farblosigkeit oder geringen Eigenfarbe der entsprechenden Lanthanoid(III)-Kationen und der Transparenz der vorliegenden Kristalle müssen zum Ladungsausgleich der  $[(M^{3+})_3(S^{2-})]^{7+}$ -Teilstruktur ein  $O^{2-}$ - und fünf  $F^-$ -Anionen aufgewendet werden. Diesen Anionen stehen zur Besetzung aber nur zwei gleichzählige Positionen ( $6h$ ) zur Verfügung. Bei näherer Betrachtung der Koordinationszahlen der leichten Anionen fällt auf, dass  $(F1)^-$  bei allen Vertretern trigonal aplanar, um etwa 87 pm aus der Dreiecksebene ausgelenkt, von  $M^{3+}$ -Kationen umgeben ist (Abb. 5), während  $(F2)^-$  tetraedrisch von  $M^{3+}$ -Kationen koordiniert wird (Abb. 4, oben). Somit kommt für eine Mischbesetzung von  $O^{2-}/F^-$  eher die tetraedrisch koordinierte Position in Frage, da das höher geladene  $O^{2-}$ -Anion stets eine vierfache Koordination bevorzugt.

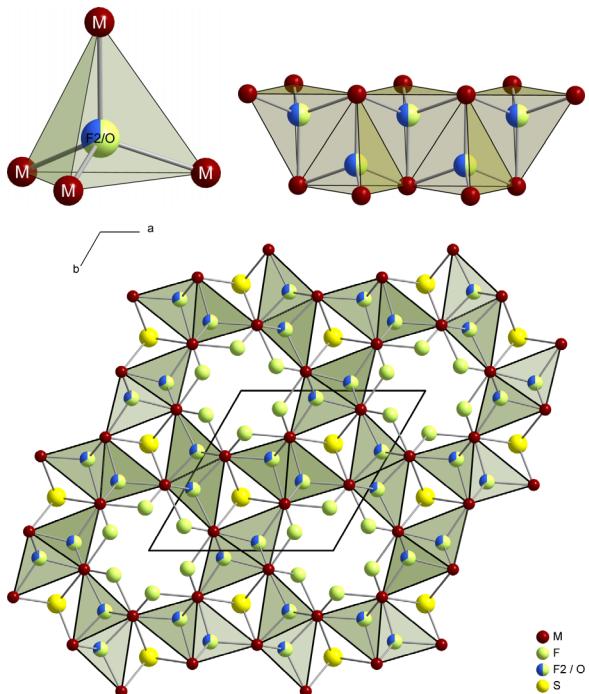


Abb. 4. Koordinationspolyeder um die gemischtbesetzte F2/O-Position (oben links) sowie die *cis*-Kantenverknüpfung der  $[(F2/O)M_4]^{10,667+}$ -Tetraeder zu Strängen (oben rechts) entlang [001] gemäß  $1\infty\{[(F2/O)M_{3/3}^k M_{1/1}^l]^{4,667+}\}$ , die über ihre terminalen Ecken zu einem dreidimensionalen Netzwerk gemäß  $3\infty\{[(F2/O)M_{4/4}]^{1,667+}\}$  (unten) weiterkondensiert sind.

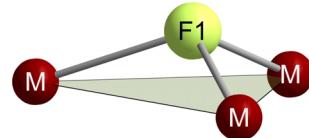


Abb. 5. Trigonal aplanare  $M^{3+}$ -Koordination der  $(F1)^-$ -Anionen, wobei diese bei allen  $M_3OF_5S$ -Vertretern um rund 87 pm aus der  $(M^{3+})_3$ -Ebene ausgelenkt sind.

Für Berechnungen des Madelung-Anteils der Gitterenergie (nach Hoppe: MAPLE [21]) wurden die beiden Verbindungen herangezogen, welche die Grenzen des Existenzbereichs des Formeltyps  $M_3OF_5S$  markieren:  $Nd_3OF_5S$  und  $Ho_3OF_5S$ . Wenn die  $(F2)^-$ -Position im Modell zu  $1/3$  mit  $O^{2-}$ -Anionen besetzt wird, ergibt sich ein MAPLE-Wert von  $4258 \text{ kcal mol}^{-1}$  für  $Nd_3OF_5S$  bzw.  $4373 \text{ kcal mol}^{-1}$  für  $Ho_3OF_5S$ . Wenn  $O^{2-}$  hingegen zu  $1/3$  die  $(F1)^-$ -Position populiert, so folgt MAPLE = 4151 bzw.  $4250 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Mit statistisch verteilt Sauerstoff zu je  $1/6$  auf den  $(F1)^-$ - und  $(F2)^-$ -Positionen liefert das Modell

Tabelle 6. Bond-Valence-Werte für die mit Sauerstoff und Fluor gemischtbesetzte F2/O-Position in den Lanthanoid(III)-Oxidfluoridsulfiden  $M_3\text{OF}_5\text{S}$  am Beispiel der beiden Endglieder mit  $M = \text{Nd}$  und  $\text{Ho}$ .

Bindung	$d$ [pm]	Valenzsumme
Nd-F2/O (2×)	243,2	$\frac{2}{3} \times 0,32 + \frac{1}{3} \times 0,41 = 0,35$
Nd-F2/O' (1×)	241,1	$\frac{2}{3} \times 0,34 + \frac{1}{3} \times 0,44 = 0,37$
Nd-F2/O'' (1×)	243,8	$\frac{2}{3} \times 0,31 + \frac{1}{3} \times 0,41 = 0,34$
Summe		$2 \times 0,35 + 1 \times 0,37 + 1 \times 0,34 = 1,41$
Ho-F2/O (2×)	233,7	$\frac{2}{3} \times 0,31 + \frac{1}{3} \times 0,43 = 0,35$
Ho-F2/O' (1×)	235,9	$\frac{2}{3} \times 0,30 + \frac{1}{3} \times 0,41 = 0,34$
Ho-F2/O'' (1×)	238,1	$\frac{2}{3} \times 0,28 + \frac{1}{3} \times 0,38 = 0,31$
Summe		$2 \times 0,35 + 1 \times 0,34 + 1 \times 0,31 = 1,35$

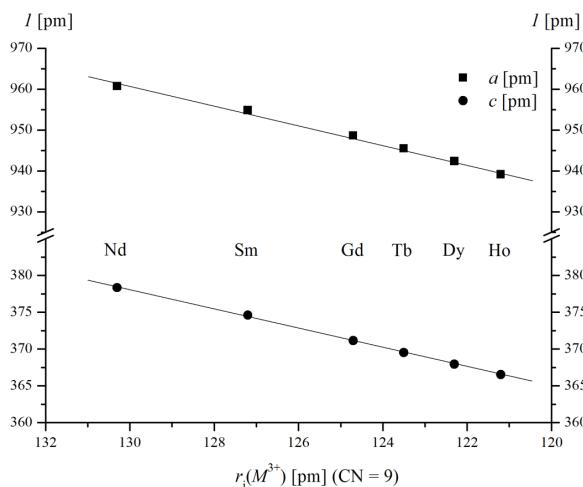


Abb. 6. Vergleichende Auftragung der Gitterkonstanten ( $a$  [pm] und  $c$  [pm]) für die Lanthanoid(III)-Oxidfluoridsulfide vom Formeltyp  $M_3\text{OF}_5\text{S}$  ( $M = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}-\text{Ho}$ ) gegen die Ionenradien ( $r_i$  [pm]) [29, 30] der beteiligten  $M^{3+}$ -Kationen für CN = 9.

MAPLE-Werte von 4198 bzw. 4305  $\text{kcal mol}^{-1}$ . Ein Vergleich der MAPLE-Werte zeigt, dass die Teilbesetzung der (F2)<sup>-</sup>-Position zu einem Drittel mit Sauerstoff die energetisch stabilste Form hervorbringt. Eine weitere Möglichkeit, diese Betrachtung zu belegen, ist die Verwendung des Bond-Valence-Konzepts [22]. Erneut werden die Endglieder ( $\text{Nd}_3\text{OF}_5\text{S}$  und  $\text{Ho}_3\text{OF}_5\text{S}$ ) unter Verwendung der Parameter aus [23, 24] verglichen, wobei man im Falle der Neodym-Verbindung eine Valenzsumme für die F2/O-Position von  $V_i = 1,41$  erhält, im Falle des Holmium-Vertreters ergibt sich ein Wert von  $V_i = 1,35$  (zur detaillierten Berechnung siehe Tabelle 6). Diese Ergebnisse aus den Bond-Valence-Berechnungen können also jene auf Basis der MAPLE-Werte problemlos bestätigen.

Die (F1)<sup>-</sup>-Anionen bilden mit ihrer trigonal aplaren Koordination von  $M^{3+}$ -Kationen als weiteres

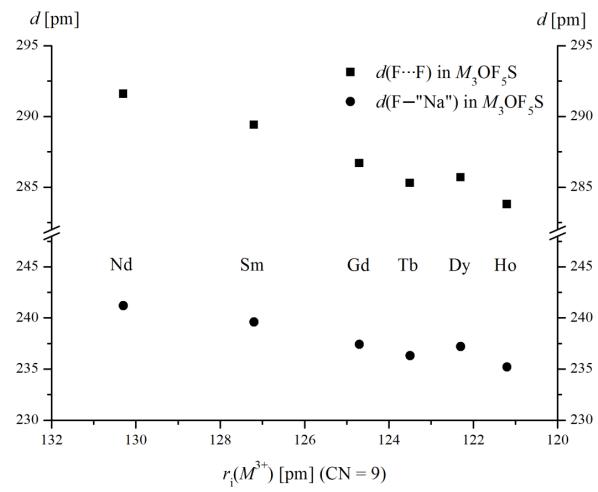


Abb. 7. Vergleichende Auftragung von Anion-Anion-Abständen ( $d(\text{F}^- \cdots \text{F}^-)$  [pm]) sowie solchen ( $d(\text{F}^- \cdots \text{Na}^+)$  [pm]) von ( $\text{F1}$ )<sup>-</sup> zum leeren Oktaederzentrum des Kanals entlang [001] für die Lanthanoid(III)-Oxidfluoridsulfide vom Formeltyp  $M_3\text{OF}_5\text{S}$  ( $M = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}-\text{Ho}$ ) gegen die Ionenradien ( $r_i$  [pm]) [28, 29] der beteiligten  $M^{3+}$ -Kationen für CN = 9.

Teilstrukturmotiv hexagonale Kanäle entlang [001]. Dadurch befinden sich im Ursprung (0,0,0) und um  $1/2 c$  verschoben (0,0, $1/2$ ) zwei unbesetzte Positionen mit trigonal-antiprismatischer Koordination (Lagesymmetrie:  $\bar{3}$ ). Bei der Verwendung von NaCl oder NaF als Flussmittel könnten die beschriebenen Lücken passende Kavernen zur Aufnahme von  $\text{Na}^+$ -Kationen sein, wie die Restelektronendichtheverteilung auch tatsächlich verdeutlicht (Abb. 8). Die quasi-oktaedrische Koordinationssphäre und die resultierenden  $\text{Na}^+ - \text{F}^-$ -Abstände (vergleichbar mit jenen in NaF:  $6 \times 239$  pm [25]) würden dies auch zwangslässig zulassen. Solche Überlegungen stimmen zudem mit den nach den Strukturverfeinerungen verbleibenden Restelektronendichten (vgl. Tabelle 1) überein, die sich im Ursprung finden lassen, aber mit durchschnittlich  $2 \times 10^{-6} \text{ e}^- \text{ pm}^{-3}$  viel zu gering sind, um auf eine signifikante Besetzung mit  $\text{Na}^+$ -Kationen hinzudeuten. Darüber hinaus wäre aufgrund der kurzen  $c$ -Achse sowieso nur eine Halbbesetzung der Ursprungposition möglich, da sich bei einer Vollbesetzung  $\text{Na}^+ \cdots \text{Na}^+$ -Abstände von etwa 185 pm ( $\equiv 1/2 c$ ) ergeben würden. In Abbildung 7 ist der formale Verlauf der hypothetischen  $\text{Na}^+ - \text{F}^-$ -Abstände aufgetragen, welche wie die Gitterkonstanten selbst (Abb. 6) den Gang der Lanthanoiden-Kontraktion widerspiegeln, was als weiteres Argument gegen

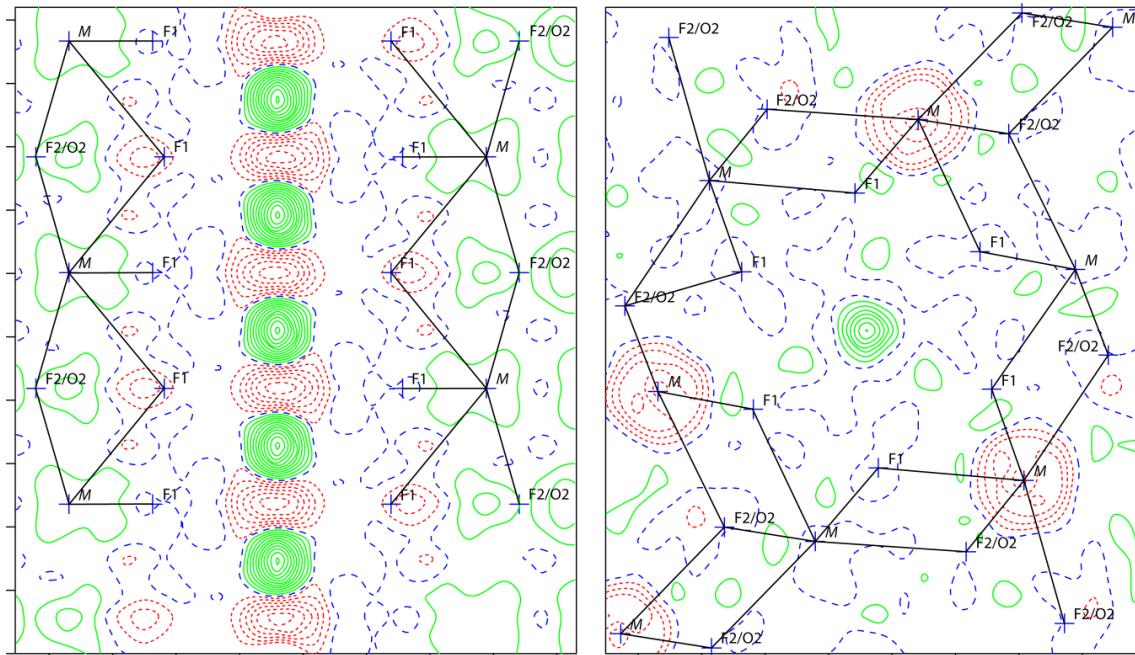


Abb. 8. Typische RestelektronendichteVerteilung in den Kristallstrukturen der Lanthanoid(III)-Oxidfluoridsulfide  $M_3OF_5S$  ( $M = Nd, Sm, Gd-Ho$ ), die sich in den leeren hexagonalen Kanälen (Seitenansicht, links) entlang der kristallographischen  $c$ -Achse (Aufsicht, rechts) akkumuliert.

einen  $Na^+$ -Einbau gewertet werden kann. Auch durch Elektronenstrahlmikrosonden-Untersuchungen konnte einerseits die Abwesenheit von Natrium belegt werden, jedoch erscheint andererseits die Möglichkeit einer natriumhaltigen und zugleich sauerstoffreicher Variante nicht ganz ausgeschlossen, wie sich anhand zahlreicher strukturverwandter Beispiele, wie etwa bei Auffüllungsvarianten mit  $UCl_3$ -verwandter Topologie (z. B.  $NaSm_2Cl_6$  [26] oder  $Nb_3S_4$  [27]), zeigen lässt. Bei genauerer Betrachtung ist weiter deutlich zu erkennen, dass die Kristallstruktur dem größeren Raumbedarf der leichten Lanthanoid(III)-Kationen durch Aufweitung der  $M^{3+} \cdots M^{3+}$ -Abstände innerhalb den  $[SM_6]^{16+}$ -Prismen gegenläufig zur Lanthanoid-Kontraktion Rechnung trägt.

Abschließend seien noch die Existenzbereiche der bislang bekannten Oxidfluoridsulfide der Lanthanoide verglichen. Für die großen und leichten Kationen ( $M = La-Nd, Sm$ ) findet sich der ebenfalls im hexagonalen Kristallsystem zu beschreibende Formeltyp  $M_6O_2F_8S_3$ , der eine enge strukturelle Verwandtschaft zum Aufbau der hier für die Zusammensetzung  $M_3OF_5S$  gezeigten Kristallstruktur aufweist. Letztere umfasst die Lanthanoide  $M = Nd, Sm, Gd-Ho$

und belegt damit, dass eine Überschneidung der Existenzbereiche dieser beiden Strukturtypen durchaus möglich ist. Von den Elementen  $M = Ho-Tm$ , hier nur mit der Überschneidung von bislang einem Vertreter ( $M = Ho$ ), finden sich schließlich noch Repräsentanten der Zusammensetzung  $M_3OF_3S_2$ , welche wohl das Ende der Reihe der dreiwertigen Selten-Erd-Metall-Oxidfluoridsulfide markieren. Im Falle von  $M = Er$  trifft man neben  $Er_3OF_3S_2$  aber auch den fluorid-ärmeren Formeltyp  $Er_3OFS_3$  [14] an, der eine mögliche Konkurrenzphase, auch zu einem denkbaren  $Er_3OF_5S$ , darstellen könnte. Für  $M = Y$  findet sich mit  $Y_3OF_5S$  [28] ein weiterer Vertreter des hier vorgestellten Formeltyps, der schließlich für potentielle Leuchtstoffe am ehesten als Wirtsstruktur geeignet sein dürfte. Die Existenz von  $Y_3OF_5S$  ergibt sich relativ zwanglos, da  $Y^{3+}$ -Kationen vergleichbare Ionenradien wie  $Ho^{3+}$ -Kationen aufweisen [29, 30], deren Vertreter  $Ho_3OF_5S$  hier ebenfalls vorgestellt wurde.

#### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, Bonn/Bad Godesberg) im Rahmen des SPP 1166 „Lanthanoidspezifische Funktionalitäten in Molekül und

Material“ und dem Land Baden-Württemberg (Stuttgart) für die finanzielle Unterstützung sowie Dr. F. Lissner für die Datensammlungen am IPDS-Einkristalldiffraktometer.

- 
- [1] W. Nieuwenkamp, J. M. Bijvoet, *Z. Kristallogr.* **1932**, *81*, 469–473.
  - [2] F. A. Bannister, M. H. Hey, *Mineral. Mag.* **1934**, *23*, 587–597.
  - [3] M. Sato, M. Yamamoto, K. Imada, Y. Katsume, N. Tanaka, T. Higashi, *J. Appl. Cryst.* **1992**, *25*, 348–357.
  - [4] T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3250–3271; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3084–3103.
  - [5] O. Janka, Th. Schleid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 357–362.
  - [6] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
  - [7] H. A. Höppe, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3626–3636; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3572–3582.
  - [8] R. Schmid, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *373*, 168–175.
  - [9] Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1700–1706.
  - [10] H. Grossholz, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2693–2699.
  - [11] J. Hölsä, E. Kestilä, *J. Alloys Compds.* **1995**, *225*, 89–94.
  - [12] H. Grossholz, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **1999**, *Suppl. 16*, 33; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1012–1016.
  - [13] H. Grossholz, Dissertation, Universität Stuttgart **2003**; H. Grossholz, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2000**, *Suppl. 17*, 118;
  - [14] S. Strobel, A. C. Müller, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1940–1946.
  - [15] D. Pauwels, A. Demourges, H. Laronze, P. Gravereau, F. Guillen, O. Isnard, A. Tressaud, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1471–1479.
  - [16] H. Grossholz, I. Hartenbach, G. Kotzyba, R. Pöttgen, H. Trill, B. D. Mosel, Th. Schleid, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 3071–3075.
  - [17] H. Jacobsen, F. Lissner, E. Manek, G. Meyer, *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 547–578.
  - [18] F. A. Bannister, M. H. Hey, *Mineral. Mag.* **1932**, *23*, 188–206.
  - [19] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1948**, *1*, 265–268.
  - [20] W. H. Zachariasen, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 254.
  - [21] R. Hüenthal, R. Hoppe, MAPLE (Version 4.0), Universität Gießen (Deutschland) **1993**.
  - [22] N. E. Brese, M. O’Keeffe, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3226–3229.
  - [23] N. E. Brese, M. O’Keeffe, *Acta Crystallogr.* **1991**, *B47*, 192–197.
  - [24] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* **1985**, *B41*, 244–247.
  - [25] W. L. Bragg, *Nature* **1920**, *105*, 646–648.
  - [26] F. Lissner, K. Krämer, Th. Schleid, G. Meyer, Z.-W. Hu, G. Kaindl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 444–450.
  - [27] A. F. J. Ruysink, F. Kadijk, A. J. Wagner, F. Jellinek, *Acta Crystallogr.* **1968**, *B24*, 1614–1619.
  - [28] O. Janka, Dissertation, Universität Stuttgart **2010**.
  - [29] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* **1969**, *B25*, 925–946.
  - [30] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751–767.
  - [31] W. Herrendorf, H. Bärnighausen, HABITUS (Version 1.06), Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur, Universitäten Karlsruhe und Gießen, Karlsruhe, Gießen (Deutschland) **1993/1996**; als Version X-SHAPE, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Deutschland) **1999**.
  - [32] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen aus Röntgenbeugungsdaten, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland) **1986**. Siehe auch: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467–473.
  - [33] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen aus Röntgenbeugungsdaten, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland) **1993**. Siehe auch: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.
  - [34] Th. Hahn, A. J. C. Wilson (Hrg.), *International Tables for Crystallography*, Vol. C, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London **1992**.