

3 Spezieller Teil

3.1 Fluoridsulfide der Selten-Erd-Elemente

3.1.1 Tetragonale Selten-Erd(III)-Fluoridsulfide MFS im PbFCl- oder A-Typ

Optische Leuchtstoffe oder Röntgenphosphore auf Basis der PbFCl-Struktur [1, 2] enthalten entweder M^{2+} -Kationen der 4f-Elemente in reiner Halogenid-Matrix (z. B. BaFCl : Eu²⁺ [3]) oder M^{3+} -Kationen in Chalkogenid-Halogeniden (z. B. LaOBr : Ce³⁺ [4]). Für letztere lässt sich am Beispiel des isotypen und isoelektronischen Paares DyOCl und DyFS [20] erkennen, dass das Fluoridsulfid bei annähernd gleicher Molmasse (DyOCl: 213,95 g/mol; DyFS: 213,56 g/mol) und deutlich geringerem molaren Volumen (30,52 cm³/mol für DyOCl gegenüber 29,45 cm³/mol für DyFS) mit einer wesentlich höheren Dichte (DyOCl: 7,01 g/cm³; DyFS: 7,25 g/cm³) als das Oxidchlorid aufwartet, was sich auf die Effizienz von strahlungsintensiven Energietransferprozessen positiv auswirken kann. Dem steht entgegen, dass es an eleganten, geradlinigen und leichtgängigen Vorschriften zur Gewinnung von Selten-Erd(III)-Fluoridsulfiden der Zusammensetzung MFS (M = Sc, Y, La; Ce – Lu) mangelt. Anders als bei den bislang in der Literatur beschriebenen und recht aufwändigen Methoden zur Darstellung solcher Fluoridsulfide [21, 22] ermöglichen die in einer erst kürzlich erschienenen Veröffentlichung [23] vorgestellten Synthesebedingungen eine rasche und gezielte Herstellung phasenreiner, kristalliner Proben von LaFS (A-Typ), YFS (B-Typ) und LuFS (C-Typ) bei nur 850°C, die sich besonders auch für Einkristallröntgenstrukturanalysen sehr gut eignen. Der Einsatz von gasdicht verschweißten, mit evakuierten Sekundärrampullen aus Kieselglas ummantelten Niob- oder Tantalkapseln und Natriumchlorid als Flussmittel sollte nun auch Zugang zu einkristallinen und reinphasigen Proben von anderen, bislang nur als feinteiliges Sintermaterial erhältlichen Selten-Erd(III)-Fluoridsulfiden MFS im A-Typ mit der Struktur des Minerals *Matlockit* (PbFCl) [1, 21] verschaffen. Die zu überprüfende Vielseitigkeit der Methode war allerdings bereits für das Yb/F/S-System an gewisse Grenzen gestoßen, wo sich statt der erhofften Ytterbium(III)-Verbindung YbFS ein

gemischtvalentes Fluoridsulfid der Zusammensetzung $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$ ($\equiv \text{YbF}_2 \cdot (\text{YbFS})_2$) [12] gebildet hatte. Die vorliegende präparative und röntgenstrukturanalytische Studie versucht die vorhandenen Informationslücken im Kenntnisstand über Fluoridsulfide dreiwertiger Lanthanide vom Typ A-MFS ($M = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Lu}$) zu schließen.

3.1.1.1 Experimentelles

Bei der Präparation von Fluoridsulfiden MFS der Lanthanide ($M = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Lu}$) setzt man das Metall (M) mit dem entsprechenden Trifluorid (MF_3) und Schwefel (S) in geeigneten stöchiometrischen Mengen (molares Verhältnis: 2 : 1 : 3) in kieselglasummantelten, gasdicht verschweißten Niob- oder Tantalkapseln bei einer Reaktionstemperatur von 850°C innerhalb weniger Tage quantitativ um. Die Zugabe zumindest äquimolarer Mengen an Natriumchlorid (NaCl) als Flussmittel fördert die Bildung von hochkristallinen Produkten und sorgt durch Mobilisierung für eine schnelle und vollständige Umsetzung der Edukte. Mit den zur Zweiwertigkeit neigenden Lanthanoiden Ytterbium und Europium lässt sich auf diese Weise aus Refraktärmetallkapseln überhaupt kein YbFS bzw. EuFS erhalten. Vielmehr fällt ein schwarzes, gemischtvalentes Fluoridsulfid mit der Zusammensetzung $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$ [12] und ein dunkles Produktgemenge mit ausschließlich zweiwertigen Europiumverbindungen (EuF_2 und EuS) an. Erst in verschweißten Platinampullen ist auch phasenreines, zitronengelbes YbFS [13] und gemischtvalentes, schwarzes $\text{Eu}_3\text{F}_4\text{S}_2$ [14] gewinnbar, EuFS (vgl. dazu auch [6]) blieb dagegen unzugänglich. Die wasser- und luftresistenten Fluoridsulfide können durch Waschen mit Wasser problemlos vom Flussmittel befreit werden. Die Einkristalle der Fluoridsulfide vom A-Typ selbst weisen meist einen quadratisch plättchenförmigen, seltener einen trigonal prismatischen bis lattenförmigen Habitus auf und zeigen folgende Farben: LaFS, GdFS, TbFS und DyFS: blass grünlichgelb, CeFS: rot, PrFS und NdFS: grün, SmFS und HoFS: grünlich braun und ErFS: bräunlich rosa. Für jedes erhaltene Fluoridsulfid MFS ($M = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd} - \text{Er}$) [15] wurde eine Röntgenstrukturanalyse anhand von Einkristalldaten durchgeführt. Wie YbFS kristallisieren auch TmFS und LuFS bei den angegebenen Reaktionsbedingungen *nicht* im A-Typ. Vielmehr entsteht bei TmFS ein fast farbloses Gemenge aus B- und C-Typ (Mengenverhältnis ca. 1 : 2) [11, 13, 19], während das farblose LuFS phasenrein im C-Typ anfällt [11]. Durch Hochdruckexperimente in einer modifizierten *Belt*-Apparatur, deren Aufbau und Wirkungsweise bereits an anderer

Stelle [20] ausführlich beschrieben wurde, waren schließlich auch (mit oder ohne Zusatz von NaCl als Flussmittel) vorgelegtes TmFS, YbFS und LuFS in graphitbeheizten Bornitridkapseln unter hohem Druck (20 – 60 kbar, 1200 – 1500°C, ½ – 1½ h) quantitativ in die ebenfalls blass grünlichgelben, metastabil fassbaren tetragonalen A-Typ-Formen zu überführen. Da die erhoffte Bildung von Einkristallen dabei allerdings ausblieb, mussten röntgenographische Pulverdiffraktometerdaten (STADI P, Fa. Stoe; Strahlung: Cu-K α , Germanium-Monochromator, $\lambda = 154,06$ pm, Messtemperatur: 20°C, jeweils 32 beobachtete Reflexe mit $2\Theta \leq 90^\circ$) an abgeschreckten Proben zur Charakterisierung genügen.

3.1.1.2 Strukturbeschreibung

Mittels röntgenographischer Pulveraufnahmen konnte bereits 1965 die Kristallstruktur einiger Selten-Erd(III)-Fluoridsulfide vom Formeltyp MFS mit PbFCl-analogen Aufbau bestimmt werden [6]. Die damals als sehr aufwändig beschriebenen Präparationsverfahren [6 – 10], die sich über mehrere Wochen erstreckten, lieferten keine geeigneten Kristalle anhand derer eine Einkristallstrukturuntersuchung möglich war. Auch in jüngeren Berichten [21, 22] erging es den Autoren nicht wesentlich besser. Die nun kürzlich beschriebenen Reaktionsbedingungen für die Synthese von Selten-Erd(III)-Fluoridsulfiden [11] ermöglichten die noch ausstehenden Untersuchungen an Einkristallen. Die Fluoridsulfide MFS der Lanthanide vom A-Typ (M = La – Nd, Sm – Lu) kristallisieren tetragonal in der Raumgruppe P4/nmm (Nr. 129) mit einer PbFCl-analogen Struktur. M^{3+} und S^{2-} besetzen die Punktlage 2c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z/c$) mit der Lagesymmetrie 4mm (vgl. Abb. 13 und Tab. 6 bezüglich der freien Parameter $z/c(M)$ und $z/c(S)$), F^- die spezielle Lage 2a ($\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0$) mit der Punktsymmetrie $\bar{4}m2$. Sowohl die Lageparameter $z/c(M)$ mit leichten Abweichungen für LaFS und CeFS (vgl. Abb. 14) und $z/c(S)$ als auch der Verlauf der tetragonalen Gitterkonstanten (Abb. 15 und Tab. 6) zeigen bedingt durch die Lanthaniden-Kontraktion (d. h. sinkender Kationenradius bei steigender Ordnungszahl) den gewohnt degressiven Gang. Mit Hilfe der Lanthaniden-Kontraktion lässt sich auch die beobachtete Abnahme des molaren Volumens und die Zunahme der aus den Röntgendaten für das entsprechende Lanthanid(III)-Fluoridsulfid berechneten Dichten erklären (Abb. 17). Das M^{3+} -Kation ist als überkapptes quadratisches Antiprisma von insgesamt neun Anionen (4 F^- und 5 S^{2-}) koordiniert. Dabei bilden vier S^{2-} eine quadratische Basisfläche, die in kleinerem

Abstand für $M = \text{La} - \text{Sm}$, jedoch in größerem für $M = \text{Gd} - \text{Lu}$ (vgl. Tab. 3 und 4) von einem weiteren S^{2-} -Anion (S') überkappt wird, während vier F^- die ebenfalls quadratische, aber um 45° dagegen verdrehte Gegenfläche aufbauen (Abb. 11). Die Fluoridionen selbst sind von vier M^{3+} tetraedrisch koordiniert (Abb. 13, *links*), wobei jeweils vier Kanten der einzelnen Tetraeder zu zweidimensional unendlichen Doppelschichten der Zusammensetzung $\infty^2 \{[\text{FM}_{4/4}]^{2-}\}$ verknüpft sind. Entsprechend der tetragonalen Symmetrie der PbFCl -Struktur bleiben lediglich zwei (*trans*-ständige) Kanten eines $[\text{FM}_4]$ -Tetraeders, die durch $\bar{4}$ -Symmetrie ineinander zu überführen sind, von der Verknüpfung ausgeschlossen. In erster Koordinationssphäre der Sulfidionen befinden sich fünf M^{3+} -Kationen, von denen vier die quadratische Grundfläche (M) und das fünfte die Kappe (M') einer quadratischen Pyramide bilden (Abb. 13, *rechts*). Für die in der Kristallstruktur von A-MFS mit der *Niggli*-Formel $\infty^3 \{(\text{M}^{3+})(\text{F}^-)_{4/4}(\text{S}^{2-})_{5/5}\}$ parallel (001) auftretenden Schichten lässt sich aufgrund ihres "quadratischen Charakters" die Terminologie von dichtest gepackten Schichten nicht mehr anwenden. Als Alternative bietet sich eine Strukturbeschreibung auf der Basis von *Schläfli*-Netzen an, wobei die schweren Ionen M^{3+} und S^{2-} quadratische 4^4 -Netze, die leichten (F^-) dagegen doppelt so dichte $(4^4)_2$ - oder *zweifach*- 4^4 -Netze [24] bilden. Will man allerdings auch die Orientierung der einzelnen Netze relativ zueinander zum Ausdruck bringen, so bedarf es einer eigenen Symbolik, die bereits zur Beschreibung der strukturverwandten, tetragonal-innenzentriert kristallisierenden Selten-Erd(III)-Oxidtelluride $\text{M}_2\text{O}_2\text{Te}$ vom A-Typ [25] Anwendung fand. Hier wurde dem Te^{2-} - 4^4 -Netz mit $z/c = 0$ ein \square und jenem mit $z/c = 1/2$ ein \diamond zugeordnet. Analoges gilt für die M^{3+} -Schichten mit $z/c \approx 1/8$ und $7/8$ ($= \blacklozenge$) bzw. $z/c \approx 3/8$ und $5/8$ ($= \blacksquare$), während für die doppelt so dicht besetzten quadratischen O^{2-} - $(4^4)_2$ -Schichten mit untereinander identischer Orientierung in $z/c = 1/4$ und $3/4$ das Symbol ⌘ angemessen erschien. Damit ergibt sich für die Stapelabfolge der quadratischen Ionenschichten für die Gesamtstruktur von A- $\text{M}_2\text{O}_2\text{Te}$: $\square \blacklozenge \text{⌘} \blacksquare \diamond \blacksquare \text{⌘} \blacklozenge \square$. Analoges gilt für die Selten-Erd(III)-Fluoridsulfide MFS (oder -Oxidchloride, MOCl [4]) mit tetragonaler PbFCl -analoger Struktur gemäß $\text{⌘} \blacksquare \diamond \square \blacklozenge \text{⌘}$ (vgl. Abb. 2) mit \blacksquare und \blacklozenge für die M^{3+} -Schichten mit $z/c \approx 1/4$ und $3/4$, \square und \diamond für die S^{2-} -Schichten mit $z/c \approx 3/8$ und $5/8$ sowie schließlich ⌘ für die doppelt so dichten F^- -Schichten in Höhe $z/c = 0$ und 1 (vgl. Abb. 13). Ersetzt man in letzterer die F^- gegen O^{2-} -Netze, so werden die Cl^- -Netze

überflüssig. Daraus resultiert die tetragonale Struktur von *Lithargit* (rotes PbO) [26], die sich als $\infty^2 \{([OM_{4/4}]_2)^{2+}\}$ -Analogon im A-Typ der Oxidtelluride M_2O_2Te [25] wiederfinden lässt. Auch zur Strukturbeschreibung der gemischtvalenten Fluoridsulfide $M_3F_4S_2$ (M = Sm, Eu, Yb) [12, 14], bei denen es sich gemäß $MF_2 \cdot (MFS)_2$ um geordnete Intergrowth-Strukturen aus *Fluorit*- und *Matlockit*-Typ handelt, ist die generellere Anwendbarkeit dieses Konzeptes auf Strukturen mit quadratischen Netzen unterschiedlicher Besetzungsdichte eindrucksvoll zu verifizieren. Die Symbolik von *Schläfli*-Netzen wurde zudem bereits 1985 von *Beck* und *Strobel* [24] sehr anschaulich verwendet, um den Mechanismus der druckinduzierten Phasenumwandlung der Fluoridsulfide ErFS, YbFS und LuFS vom hexagonalen B- in den tetragonalen A-Typ zu erklären, der mit einem Volumenschwund von gut 15% einhergeht (vgl. Kap. 3.1.2.4). Sicher sind die kurzen F^-F^- -Abstände von nur 230 – 235 pm [11, 19] in den hexagonalen B- und trigonalen C-Typ-Fluoridsulfiden (vgl. Kap. 3.1.2) mit Koordinationszahlen von jeweils 6 (M1) bzw. 8 (M2) für das M^{3+} -Kation ein entscheidender Grund, warum diese auf Versuche zur noch weiterreichenden Kompression mit der Transformation in den A-Typ reagieren. Hierbei werden die kürzesten F^-F^- -Kontakte auf immerhin 261 (LuFS) bis 265 pm (ErFS) aufgeweitet und die Koordinationszahlen aller beteiligten Bausteine des Ionengitters (M^{3+} : von 6 und 8 auf 9, F^- : von 3 auf 4, S^{2-} : von 4 auf 5) erhöht. Dass auch die Kompressibilität der A-Typ-Fluoridsulfide mit PbFCl-Struktur ihre Grenzen hat, zeigen die für die schwersten Lanthanide überproportional anwachsenden c/a-Verhältnisse (vgl. Tab. 6). Diese sind wohl damit zu erklären, dass die kürzesten Anion-Anion-Abstände beim kontrahierenden Übergang von ErFS über TmFS und YbFS zu LuFS zwar parallel (100) und (010) noch deutlich verringerbar sind ($d(S^{2-}-S^{2-}) \equiv a = 375, 373, 371$ bzw. 369 pm; $d(F^-F^-) = 265, 264, 262$ bzw. 261 pm), jedoch in einen Sättigungsbereich limitierender Kompressibilität münden, wenn es gilt, parallel (001) zu verdichten ($d(S^{2-}-S^{2-}) = 330, 329, 328$ bzw. 327 pm; $d(F^-S^{2-}) = 306, 305, 305$ bzw. 304 pm). Zudem wird dies durch die Effektiven Koordinationszahlen (nach *Hoppe*: ECoN [27, 28]) in Tabelle 4 belegt, wo eine deutliche Abweichung von CN = 9 erst bei den letzten vier Repräsentanten zu verzeichnen ist. Die individuellen Beiträge (δ (ECoN)) zur Effektiven Koordinationszahl zeigen ebenfalls keinen stetigen Gang: Bereits bei der Vorzeichenumkehr der Differenzgröße $\Delta(d(M-S)) (= d(M-S)) - (d(M-S'))$, also zwischen SmFS und GdFS, wo der fünfte S^{2-} -Ligand (S') einen größeren $M^{3+}-S^{2-}$ -

Abstand aufzuweisen beginnt als die vier äquidistanten (S), tritt ein gewisser Bruch auf, der schließlich beim Übergang zu den kleinsten der M^{3+} -Kationen bei nahezu invariantem δ (ECoN(F^-)) (0,93 – 0,96) für die gesamte A-MFS-Reihe (M = La – Lu) und leichten Zuwächsen für δ (ECoN(S^{2-})) (1,02 – 1,08) zu einer dramatischen Abnahme von δ (ECoN(S^{2-} ')) (1,10 – 0,90; vgl. Tab. 4) führt. Erstaunlicherweise sind die Madelung-Anteile der Gitterenergie (nach Hoppe: MAPLE [27, 28]) davon kaum betroffen, die für die gesamte A-Typ-Serie von 1382 kcal/mol für LaFS bis 1476 kcal/mol für LuFS der Lanthaniden-Kontraktion folgend mehr oder weniger stetig ansteigen (vgl. Tab. 4).

Mit Thulium, Ytterbium und Lutetium bilden sich unter den gleichen Reaktionsbedingungen auf direktem Wege keine Fluoridsulfide im A-Typ, diese sind aber wie bereits 1985 für YbFS und LuFS durch Beck und Strobel gezeigt [24] durch Hochdrucksynthesen leicht zugänglich. Für TmFS wird zunächst ein Produktgemenge aus hexagonalem B- und trigonalem C-Typ [13], im Falle von Lutetium ausschließlich C-LuFS [11] erhalten. Bemerkenswerterweise konnten mit den potenziell zweiwertigen Elementen Europium und Ytterbium in offenbar reduzierend wirkenden Refraktärmetallkapseln keine Verbindungen mit der Zusammensetzung MFS (M = Eu und Yb) erhalten werden. Für Europium waren hier nur die zweiwertigen Verbindungen EuF_2 und EuS als Reaktionsprodukte zu beobachten. Mit Ytterbium bildet sich ein gemischtvalentes Fluoridsulfid der Zusammensetzung $Yb_3F_4S_2$ [12] (Kap. 3.1.3). Erst beim Übergang zu Platinampullen als Reaktionsbehälter ließen sich auch YbFS im C-Typ [13] bzw. gemischtvalentes $Eu_3F_4S_2$ [14] gewinnen. Das 1970 in [6] als hell weinrot beschriebene $EuFS$ blieb dagegen hartnäckig unzugänglich. Immer wieder konnte beobachtet werden, dass bei Reaktionen deren Edukte mit Sauerstoff kontaminiert waren, als Nebenprodukte vereinzelt Kristalle von Oxidfluoridsulfiden (Kap. 3.2) erhalten wurden. Für die Sauerstoffkontamination können oberflächenoxidiertes Metall, aber auch mit Selten-Erd(III)-Oxidfluoriden verunreinigte Trifluoride als Ursache in Frage kommen. In Abhängigkeit des Kationenradius wurden dabei drei unterschiedliche Formeltypen erhalten: $M_6O_2F_8S_3$ (M = La – Nd, Sm): hexagonal, $P6_3/m$ (Prototyp: $Ce_6O_2F_8S_3$ [29], Kap. 3.2.2), M_3OF_5S (M = Sm, Gd – Ho): hexagonal, $P6_3/m$ (Prototyp: Dy_3OF_5S [30], Kap. 3.2.2) und $M_3OF_3S_2$ (M = Ho – Yb): pseudo-tetragonal, $I4/mmm$ bzw. orthorhombisch, $P222$ (Prototyp: $Tm_3OF_3S_2$ [31], Kap. 3.2.3). Alle genannten Verbindungen, deren Auftreten als Verunreinigungen zunächst nicht erwünscht war, lassen sich wie die Fluoridsulfide (MFS) selbst bei entsprechender

Zugabe der jeweiligen Metalloxide oder auch Oxidfluoride als Sauerstoffquellen gezielt und phasenrein erhalten (Kap. 3.2).

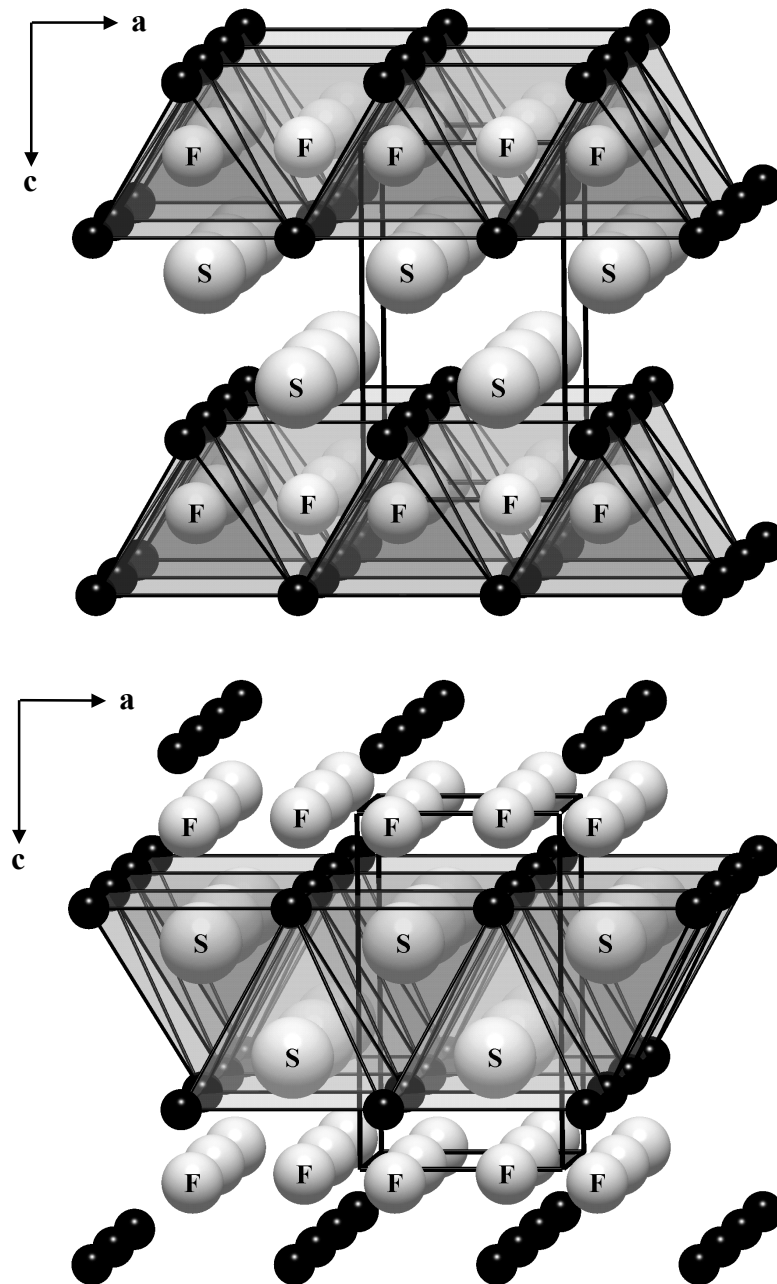


Abb. 10: A-MFS: Zweidimensional unendliche Schichten der Zusammensetzung ${}^2_{\infty}\{[\text{FM}_{4/4}]_2^{4+}\}$, aufgebaut aus über je vier Kanten miteinander verknüpften, F^- -zentrierten $[(\text{M}^{3+})_4]$ -Tetraedern (*oben*); zweidimensional unendliche Schichten der Zusammensetzung ${}^2_{\infty}\{[\text{S}(\text{M}_{4/4})\text{M}]_2^{4+}\}$, aufgebaut aus über je vier Kanten miteinander verknüpften, S^{2-} -zentrierten, quadratischen $[(\text{M}^{3+})_5]$ -Pyramiden (*unten*)

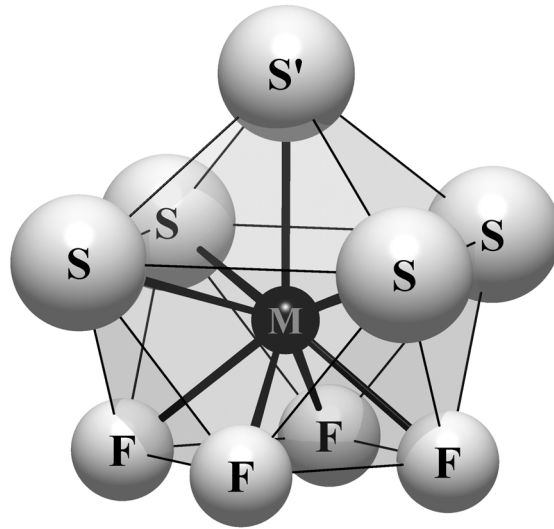


Abb. 11: A-MFS: Koordinationspolyeder $[MF_4S_4S']$ um M^{3+}

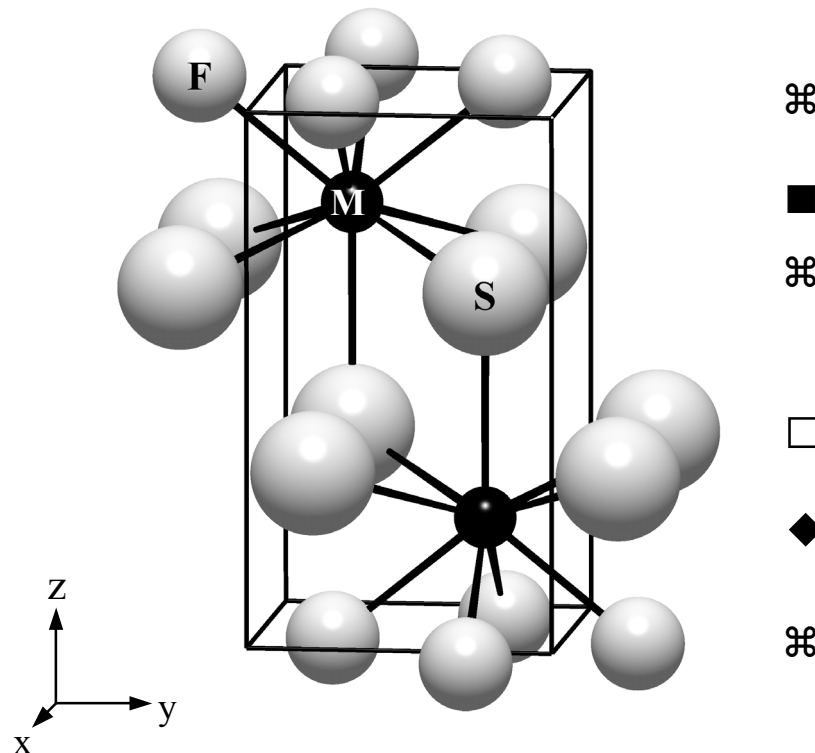


Abb. 12: A-MFS: Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur (Erläuterungen zur Symbolik im Text)

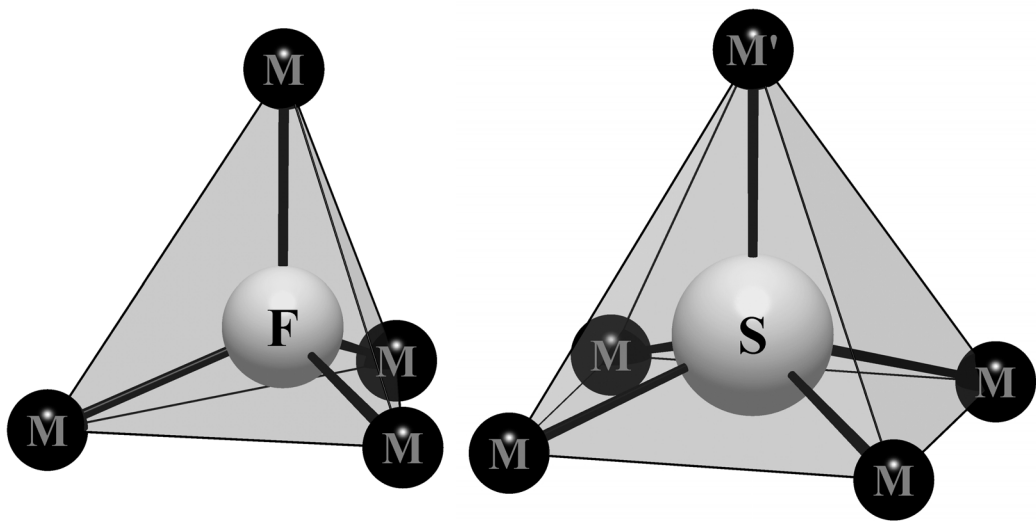


Abb. 13: A-MFS: Koordinationspolyeder $[FM_4]$ um F^- (links) und $[SM_5]$ um S^{2-} (rechts)

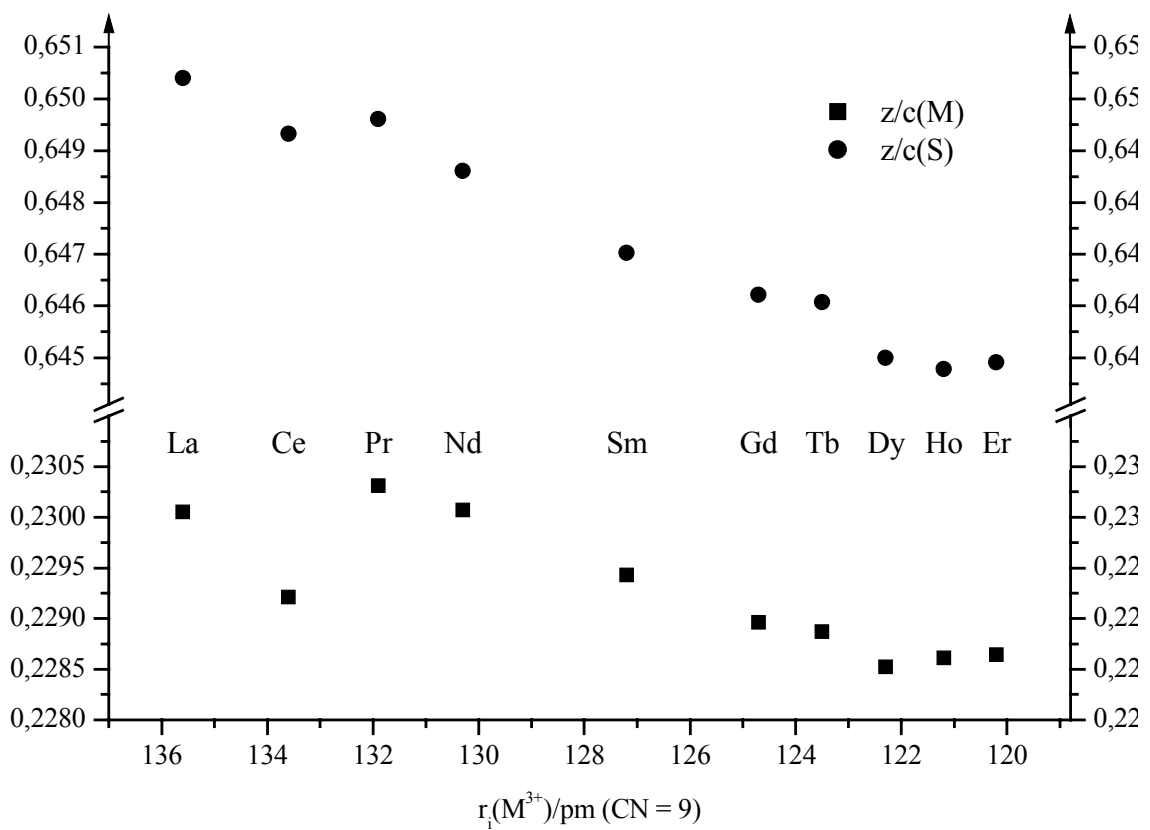


Abb. 14: Auftragung der Lageparameter $z/c(M)$ und $z/c(S)$ in A-MFS ($M = La - Nd$, $Sm, Gd - Er$) gegen den Ionenradius r_i/pm des M^{3+} -Kations für $CN = 9$ [32]

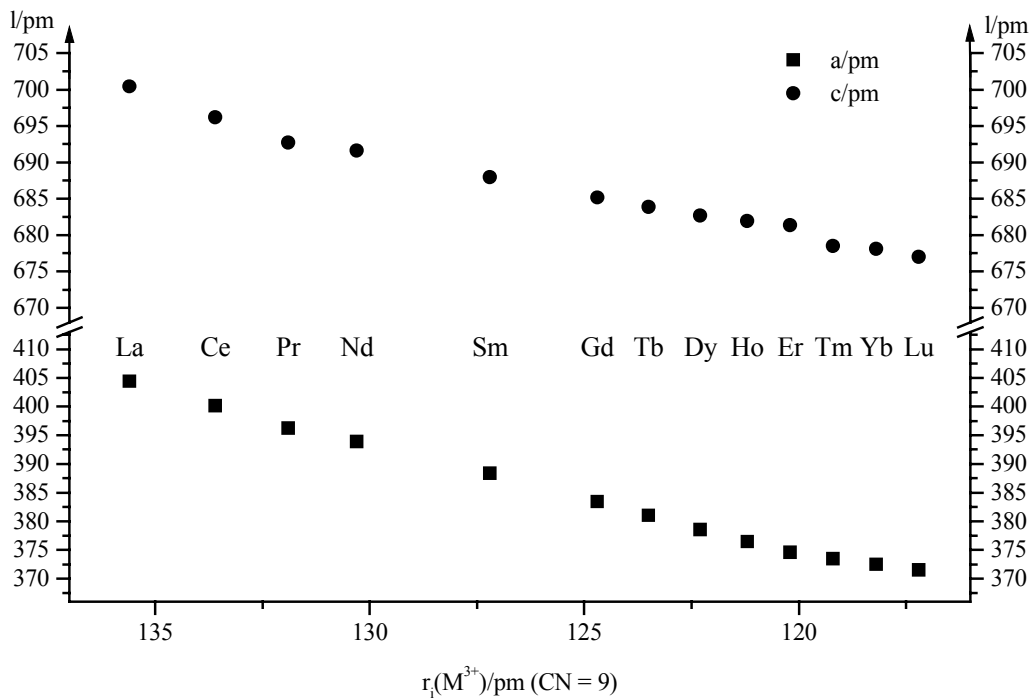


Abb. 15: Auftragung der Gitterkonstanten (a/pm und c/pm) von A-MFS ($M = La - Nd, Sm, Gd - Lu$) gegen den Ionenradius r_i/pm des M^{3+} -Kations für CN = 9 [32]

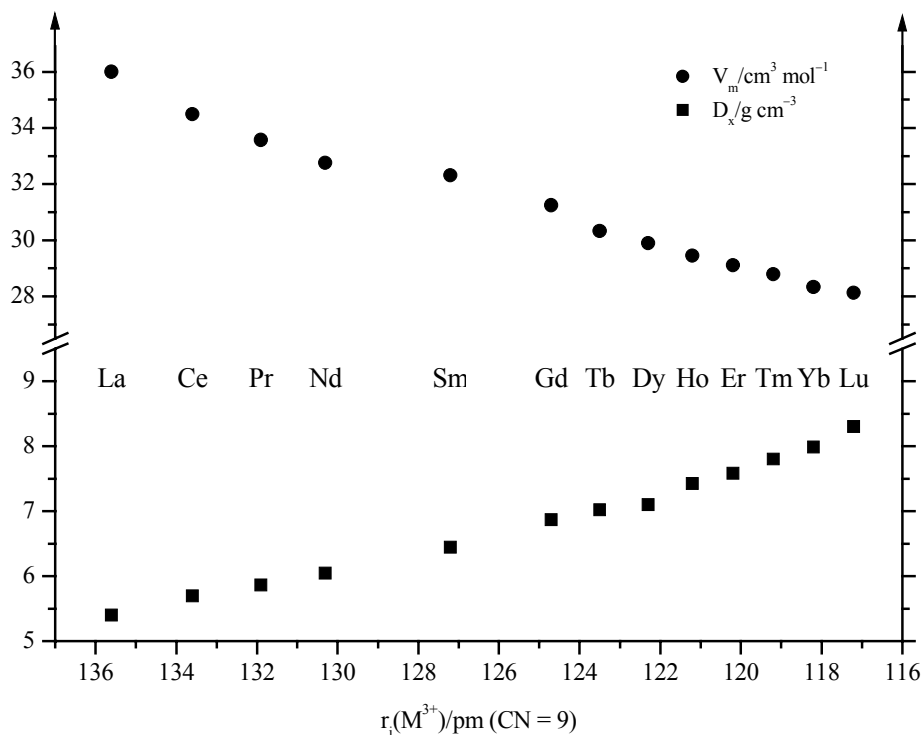


Abb. 16: Auftragung der molaren Volumina ($V_m/cm^3 mol^{-1}$) und der berechneten Dichten ($D_x/g cm^{-3}$) von A-MFS ($M = La - Nd, Sm - Lu$) gegen den Ionenradius r_i/pm des M^{3+} -Kations für CN = 9 [32]

3.1.1.3 Strukturdaten für die Fluoridsulfide MFS (M = Ce – Nd, Sm, Gd – Er) im A-Typ

Tab. 5: Messdaten für die Einkristalle von Fluoridsulfiden MFS der Lanthanoide (M = Ce – Nd, Sm, Gd – Er) vom A-Typ und ihre Bestimmung

Messparameter^{a)}

| M | Messbereich | | | Messgrenze | F(000) | Absorptions- koeffizient | Extinktion |
|----|-------------|---------|---------|------------------------------|--------|-----------------------------|--------------------|
| | $\pm h$ | $\pm k$ | $\pm l$ | $2\Theta_{\max}/\text{grad}$ | | μ/mm^{-1} | $\text{g}/10^{-4}$ |
| Ce | 6 | 6 | 10 | 65,53 | 166 | 20,96 | 882(49) |
| Pr | 6 | 6 | 10 | 65,13 | 168 | 22,95 | 1138(87) |
| Nd | 5 | 5 | 10 | 65,43 | 170 | 24,76 | 961(68) |
| Sm | 5 | 5 | 10 | 65,41 | 174 | 28,88 | 1122(58) |
| Gd | 5 | 5 | 10 | 65,81 | 178 | 33,52 | 993(53) |
| Tb | 5 | 5 | 10 | 65,62 | 180 | 36,23 | 318(38) |
| Ho | 5 | 5 | 10 | 65,32 | 184 | 41,56 | 829(57) |
| Er | 5 | 5 | 10 | 65,54 | 186 | 44,52 | 965(46) |

a) Messgerät: Einkristalldiffraktometer IPDS (Fa. Stoe); Strahlung: Mo-K α (Graphitmonochromator; $\lambda = 71,07$ pm); Messtemperatur: 20°C.

Datenreduktion und -statistik^{b)}

| M | Zahl der Reflexe | | R_{int} | R_{σ} | Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ |
|----|------------------|---------------------|------------------|--------------|---|
| | gemessen | symmetrieunabhängig | | | |
| Ce | 1524 | 150 | 0,025 | 0,011 | 145 |
| Pr | 1506 | 144 | 0,059 | 0,017 | 141 |
| Nd | 1651 | 143 | 0,035 | 0,011 | 140 |
| Sm | 1457 | 141 | 0,026 | 0,009 | 137 |
| Gd | 1407 | 140 | 0,057 | 0,015 | 139 |
| Tb | 1407 | 136 | 0,076 | 0,024 | 131 |
| Ho | 2109 | 133 | 0,078 | 0,024 | 132 |
| Er | 1354 | 132 | 0,031 | 0,012 | 129 |

b) Datenkorrekturen: Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren; Absorption: numerische Korrektur mittels *X-SHAPE* [11].

Tab. 5: (Fortsetzung)*Strukturbestimmung und -verfeinerung^{c)}*

| M | R ₁ ohne 4 σ -Schranke | R ₁ mit | wR ₂ (für alle Reflexe) | Goodness of Fit (GooF) | Restelektronendichten ($\rho(e^-)/10^6 \text{ pm}^3$) max. / min. |
|----|---|--------------------|--|------------------------------|---|
| Ce | 0,014 | 0,013 | 0,028 | 1,160 | 1,62 / -1,22 |
| Pr | 0,019 | 0,019 | 0,045 | 1,107 | 1,21 / -4,01 |
| Nd | 0,016 | 0,015 | 0,037 | 1,132 | 1,21 / -3,72 |
| Sm | 0,013 | 0,012 | 0,029 | 1,213 | 1,26 / -1,14 |
| Gd | 0,013 | 0,013 | 0,032 | 1,078 | 1,17 / -2,34 |
| Tb | 0,020 | 0,019 | 0,043 | 1,098 | 1,09 / -3,47 |
| Ho | 0,018 | 0,018 | 0,040 | 1,131 | 1,26 / -1,71 |
| Er | 0,013 | 0,012 | 0,027 | 1,103 | 1,06 / -1,69 |

^{c)} Programme: *SHELXS-86* [12] bzw. *SHELXL-93* [14]; Streufaktoren: nach International Tables, Vol. C [33].

Tab. 6: Kristallographische Daten^{a)} für Fluoridsulfide MFS der Lanthanide (M = La – Nd, Sm – Lu) vom A-Typ

| M | Gitterkonstanten ^{b)} | | | molares Volumen ^{b)} | berechnete Dichte ^{b)} |
|------------------|--------------------------------|-----------|-------|------------------------------------|---------------------------------|
| | a/pm | c/pm | c/a | $V_m/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ | $D_x/\text{g cm}^{-3}$ |
| La ^{c)} | 404,38(4) | 700,41(7) | 1,732 | 34,49(1) | 5,508 |
| Ce | 400,13(3) | 696,20(5) | 1,740 | 33,56(1) | 5,696 |
| Pr | 396,27(3) | 692,73(5) | 1,748 | 32,75(1) | 5,861 |
| Nd | 393,89(3) | 691,58(5) | 1,756 | 32,31(1) | 6,045 |
| Sm | 388,36(3) | 687,95(5) | 1,771 | 31,24(1) | 6,447 |
| Eu ^{c)} | 387,4 | 673,5 | 1,74 | 30,4 | 6,67 |
| Gd | 383,45(3) | 685,18(5) | 1,787 | 30,33(1) | 6,867 |
| Tb | 381,02(3) | 683,86(5) | 1,795 | 29,89(1) | 7,024 |
| Dy ^{c)} | 378,54(2) | 82,67(2) | 1,803 | 29,45(1) | 7,250 |
| Ho | 376,48(3) | 681,92(5) | 1,811 | 29,10(1) | 7,422 |
| Er | 374,61(3) | 681,34(5) | 1,819 | 28,79(1) | 7,583 |
| Tm ^{d)} | 372,86(5) | 681,15(8) | 1,827 | 28,51(2) | 7,716 |
| Yb ^{d)} | 371,08(5) | 680,93(8) | 1,835 | 28,23(2) | 7,938 |
| Lu ^{d)} | 369,37(5) | 680,76(8) | 1,843 | 27,97(2) | 8,081 |

Tab. 6: (Fortsetzung)

| M | Lageparameter ^{e)} | | thermische Auslenkungsparameter | | | | | |
|------------------|-----------------------------|-----------|---------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | z / c(M) | z / c(S) | U ₁₁ (M) | U ₃₃ (M) | U ₁₁ (F) | U ₃₃ (F) | U ₁₁ (S) | U ₃₃ (S) |
| La ^{c)} | 0,23005(9) | 0,6504(4) | 126(2) | 112(3) | 151(18) | 181(32) | 145(7) | 180(12) |
| Ce | 0,22921(4) | 0,6493(2) | 47(1) | 74(2) | 90(10) | 59(11) | 50(3) | 54(5) |
| Pr | 0,23031(5) | 0,6496(3) | 43(2) | 97(3) | 106(11) | 98(17) | 64(4) | 86(6) |
| Nd | 0,23007(4) | 0,6486(2) | 45(2) | 66(2) | 104(10) | 69(14) | 58(4) | 65(5) |
| Sm | 0,22943(4) | 0,6470(2) | 40(2) | 51(2) | 73(10) | 71(13) | 49(4) | 43(5) |
| Gd | 0,22896(4) | 0,6462(2) | 37(2) | 51(2) | 72(8) | 76(15) | 46(3) | 52(6) |
| Tb | 0,22887(6) | 0,6461(3) | 45(2) | 109(3) | 90(19) | 88(22) | 78(7) | 114(10) |
| Dy ^{c)} | 0,22852(9) | 0,6450(5) | 305(2) | 231(3) | 335(18) | 223(36) | 329(6) | 235(13) |
| Ho | 0,22861(6) | 0,6448(4) | 38(2) | 93(3) | 102(13) | 103(23) | 39(5) | 105(8) |
| Er | 0,22864(4) | 0,6449(2) | 34(2) | 40(2) | 58(12) | 59(15) | 38(4) | 50(7) |

a) Kristallsystem: tetragonal; Raumgruppe: P4/nmm (Nr. 129), Z = 2;

b) Einkristalldaten;

c) Daten der Literatur entnommen: LaFS [23], EuFS [21], DyFS [20];

d) Röntgenographische Pulverdaten für (abgeschreckte) Hochdruckpräparate;

e) M in (2c): $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z/c$; S in (2c): $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z/c$; F in (2a): $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0$.

Tab. 7: Motive der gegenseitigen Zuordnung in A-MFS (M = La – Nd, Sm, Gd – Lu)

| | F | S | CN |
|----|-------|-------|----|
| M | 4 / 4 | 5 / 5 | 9 |
| CN | 4 | 5 | |

Tab. 8: Fluoridsulfide MFS der Lanthanide (M = La – Nd, Sm, Gd – Lu) vom A-Typ: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) und Winkel (φ /grad)

| M | d(M–F), 4× | d(M–S), 4× | d(M–S'), 1× | φ (M–F–M), 4× | φ (M–F–M'), 2× |
|------------------|------------|------------|-------------|-----------------------|------------------------|
| La ^{a)} | 258,5 | 297,9 | 294,4 | 112,9 | 102,9 |
| Ce ^{a)} | 255,9 | 295,3 | 292,5 | 112,9 | 102,9 |
| Pr ^{a)} | 254,4 | 292,3 | 290,5 | 113,2 | 102,3 |
| Nd ^{a)} | 253,2 | 290,9 | 289,4 | 113,3 | 102,1 |
| Sm ^{a)} | 250,2 | 287,5 | 287,3 | 113,4 | 101,8 |
| Gd ^{a)} | 247,7 | 284,3 | 285,9 | 113,6 | 101,4 |
| Tb ^{a)} | 246,6 | 282,7 | 285,3 | 113,8 | 101,2 |
| Dy ^{a)} | 245,3 | 281,3 | 284,3 | 113,9 | 101,0 |
| Ho ^{a)} | 244,4 | 279,9 | 283,8 | 114,0 | 100,7 |
| Er ^{a)} | 243,6 | 278,6 | 283,6 | 114,1 | 100,5 |
| Tm ^{b)} | 242,9 | 277,4 | 283,5 | 114,3 | 100,3 |
| Yb ^{b)} | 242,2 | 276,2 | 283,4 | 114,4 | 100,0 |
| Lu ^{b)} | 241,5 | 275,0 | 283,4 | 114,5 | 99,8 |

a) berechnet mit den Gitterkonstanten und Lageparametern aus Einkristalldaten (vgl. Tab. 6);

b) berechnet mit den Gitterkonstanten aus Pulverdaten und den Lageparametern von A-ErFS (vgl. Tab. 6).

Tab. 9: Fluoridsulfide MFS der Lanthanide (M = La – Nd, Sm, Gd – Lu) vom A-Typ: Abstandsdifferenzen ($\Delta(d(M-S))$)^{a)} in pm), Effektive Koordinationszahlen (ECoN(M³⁺)) und deren individuelle Beiträge ($\delta(\text{ECoN})$) sowie Madelung-Anteile der Gitterenergie (MAPLE in kcal mol⁻¹)

| M | $\Delta(d(M-S))$ | ECoN (M ³⁺) | $\delta(\text{ECoN}(\text{F}^-))$ 4× | $\delta(\text{ECoN}(\text{S}^{2-}))$ 4× | $\delta(\text{ECoN}(\text{S}^{2-}))$ 1× | MAPLE |
|------------------|------------------|----------------------------|---|--|--|-------|
| La ^{b)} | -3,5 | 8,996 | 0,951 | 1,024 | 1,096 | 1382 |
| Ce ^{b)} | -2,8 | 9,001 | 0,957 | 1,023 | 1,081 | 1394 |
| Pr ^{b)} | -1,8 | 8,993 | 0,944 | 1,036 | 1,073 | 1406 |
| Nd ^{b)} | -1,5 | 8,994 | 0,945 | 1,037 | 1,066 | 1412 |
| Sm ^{b)} | -0,2 | 8,992 | 0,947 | 1,040 | 1,044 | 1426 |
| Gd ^{b)} | +1,6 | 8,989 | 0,948 | 1,046 | 1,013 | 1439 |
| Tb ^{b)} | +2,6 | 8,983 | 0,946 | 1,051 | 0,995 | 1446 |
| Dy ^{b)} | +3,0 | 8,987 | 0,948 | 1,052 | 0,987 | 1452 |
| Ho ^{b)} | +3,9 | 8,981 | 0,945 | 1,057 | 0,973 | 1457 |
| Er ^{b)} | +5,0 | 8,975 | 0,942 | 1,063 | 0,955 | 1462 |
| Tm ^{c)} | +6,1 | 8,973 | 0,940 | 1,069 | 0,937 | 1467 |
| Yb ^{c)} | +7,2 | 8,967 | 0,937 | 1,075 | 0,919 | 1471 |
| Lu ^{c)} | +8,4 | 8,956 | 0,934 | 1,080 | 0,900 | 1476 |

a) $(d(M-S)) - (d(M-S'))$, vgl. Tab. 8;

b) berechnet mit den Gitterkonstanten und Lageparametern aus Einkristalldaten (vgl. Tab. 6) sowie folgenden einheitlichen Ionenradien: $r_i(\text{M}^{3+}) = 100$, $r_i(\text{F}^-) = 140$, $r_i(\text{S}^{2-}) = 180$ pm;

c) berechnet mit den Gitterkonstanten aus Pulverdaten und den Lageparametern von A-ErFS (vgl. Tab. 6).

3.1.2 Selten-Erd(III)-Fluoridsulfide MFS vom B- und C-Typ

3.1.2.1 Hexagonale Selten-Erd(III)-Fluoridsulfide MFS im YFS- oder B-Typ

Die Fluoridsulfide MFS vom B-Typ mit $M = \text{Ho} - \text{Lu}$ und Y kristallisieren im hexagonalen Kristallsystem (Raumgruppe: $P6_3/mmc$, Nr. 194) mit β -YFS-Struktur [34]. Diese weist zwei kristallographisch unterschiedliche M^{3+} -Kationen auf. $(M1)^{3+}$ ist von sechs S^{2-} trigonal-antiprismatisch umgeben, verfügt also über keinen nächsten F^- -Nachbarn, während $(M2)^{3+}$ zunächst hexagonal-planar von sechs F^- koordiniert ist, während die Koordinationssphäre ober- und unterhalb der $[(M2)F_6]$ -Ebene von je einem S^{2-} zur hexagonalen Bipyramide (CN = 8) ergänzt wird. Abbildung 20 zeigt, wie Schichtpakete der Zusammensetzung $[MS_2]^-$ (mit M1), die aus drei dichtest-gepackten Schichten ($S^{2-} / M^{3+} / S^{2-}$) bestehen, alternierend mit Monoschichten der Zusammensetzung $[MF_2]^+$ (eine dichtest-gepackte Schicht aus $(M2)^{3+}$ mit F^- in sämtlichen trigonal-planaren Lücken) gestapelt werden. Dabei baut sich eine 2H-Struktur im Sinne der *Ramsdell*'schen Nomenklatur auf (2 Viererschichtpakete $\{[(M1)F_2]^+[(M2)S_2]^- \}$ müssen bis zur Translationsperiodizität in einer hexagonalen Zelle gestapelt werden). In Kapitel 3.1.2.3 wird auf weitere Details dieses Konzepts im Vergleich mit der C-MFS-Struktur näher eingegangen. In B-MFS erzwingt die Lagesymmetrie ($\bar{3}m1$ für 2a), dass $(M1)^{3+}$ nur von sechs S^{2-} koordiniert ist und damit keine direkten F^- -Liganden aufweist. $(M2)^{3+}$ bildet mit $(F1)^-$ und $(F2)^-$ eine exakt planare Schicht aus, in der es gemäß seiner Lagesymmetrie ($\bar{6}m2$ für 2c) hexagonal von je drei F1 und F2 umgeben ist. Umgekehrt weisen auch $(F1)^-$ (in 2b) und $(F2)^-$ (in 2d) die Lagesymmetrie $\bar{6}m2$ auf und befinden sich jeweils in trigonal-planarer Umgebung von $(M2)^{3+}$. Dadurch sind alle Teilchenabstände innerhalb dieser $[(M2)(F1)(F2)]$ -Schicht gleich und es treten nur interatomare Winkel von 60° , 120° und 180° auf. Die mittlere Koordinationszahl von sieben wird in der β -YFS-Struktur dadurch realisiert, dass $(M1)^{3+}$ CN = 6 gegenüber S^{2-} und $(M2)^{3+}$, umgeben von sechs F^- sowie zwei S^{2-} , insgesamt CN = 8 aufweist (Abb. 18). Somit erlangt S^{2-} (Punktsymmetrie: $3m1$ für die 4f-Lage) eine verzerrt tetraedrische Umgebung aus drei $(M1)^{3+}$ und einem $(M2)^{3+}$, wodurch insgesamt die *Niggli*-Formel $\{[(M1)S_{6/(3+1)}] \cdot [(M2)(F1)_{3/3}S_{2/(1+3)}]\}_{0,5}$ (bzw. $\infty [(F1)(M1)_{(3+3)/(3+)}(F2)]_{0,5}S(M2)_{0,5}$

bezüglich F^- resultiert. In einer Schichtstruktur-Schreibweise käme der B-MFS-Struktur demnach das Abfolgeschema $A(\alpha\alpha'\gamma)AcB(\alpha\beta'\gamma)Bc$ zu, wenn große Buchstaben die Schichten der Sulfidationen, kleine die der Metallkationen (ungestrichen: M1, gestrichen: M2) und griechische Buchstaben die Fluoridanionen innerhalb der trigonalplanaren Lücken der $(M2)^{3+}$ -Monoschichten symbolisieren (vgl. Kap. 3.1.2.3). Der raumverschwendende Aufbau ($V_m(\text{B-MFS}) > V_m(\text{A-MFS})$, $\Delta \approx +15\%$; vgl. Abb. 17) legt nahe, dass sich die Fluoridsulfide mit unter Normalbedingungen stabilem B-MFS-Typ ($M = \text{Tm} - \text{Lu}$) bei erhöhtem Druck in die A-Form umwandeln müssten, was tatsächlich beobachtet wird [24] (vgl. Kap. 3.1.2.4). Für Fluoridsulfide mit bei Normalbedingungen stabilem A-MFS-Typ sollte andererseits die B-Form als Hochtemperaturform auftreten, was für $M = \text{Ho}, \text{Er}$ und Y [22] ebenfalls festgestellt werden konnte. Die dimorphen Fluoridsulfide MFS (mit $M = \text{Ho}, \text{Er}$ und Y), die oberhalb 1200°C in der B-Form stabil sind, lassen sich durch Abschrecken in metastabiler Form auch unter Normalbedingungen erhalten, durch längeres Tempern ("Anlassen" bei $900 - 1000^\circ\text{C}$) jedoch wieder in die dann thermodynamisch stabile A-Form überführen [22].

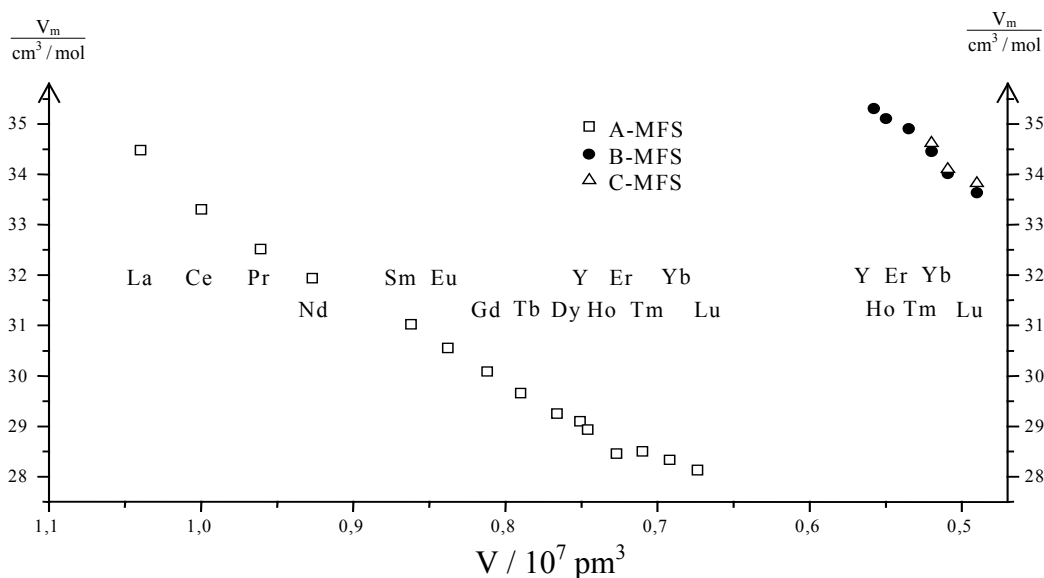


Abb. 17: Auftragung von molaren Volumina ($V_m / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) der Fluoridsulfide MFS der Selten-Erd-Elemente (A-, B- und C-Typ) gegen die aus den Ionenradien [32] für die jeweils mittlere Koordinationszahl (A-Typ: $\text{CN} = 9$, B- und C-Typ: $\text{CN} = 7$) berechneten Kationenvolumina ($V / 10^7 \text{ pm}^3$)

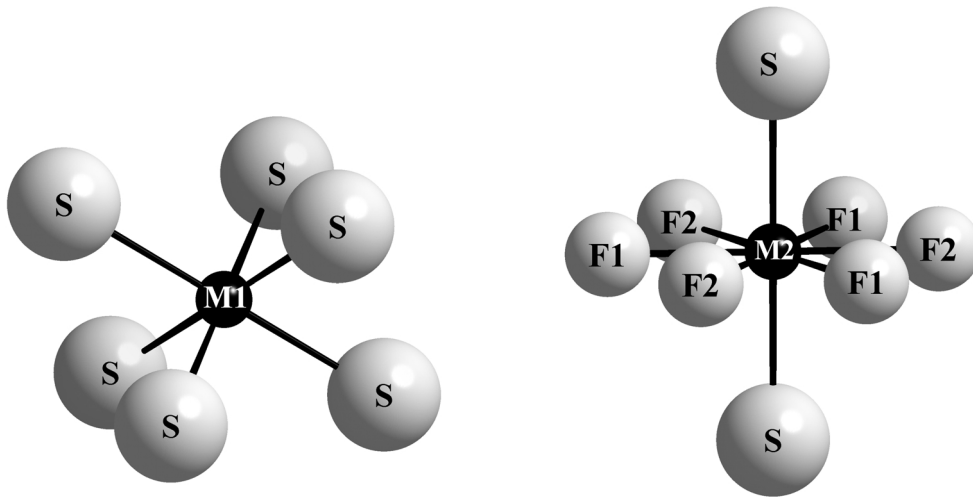


Abb. 18: Koordinationspolyeder $[(M1)S_6]$ (links) und $[(M2)F_6S_2]$ (rechts) in der B-MFS-Struktur

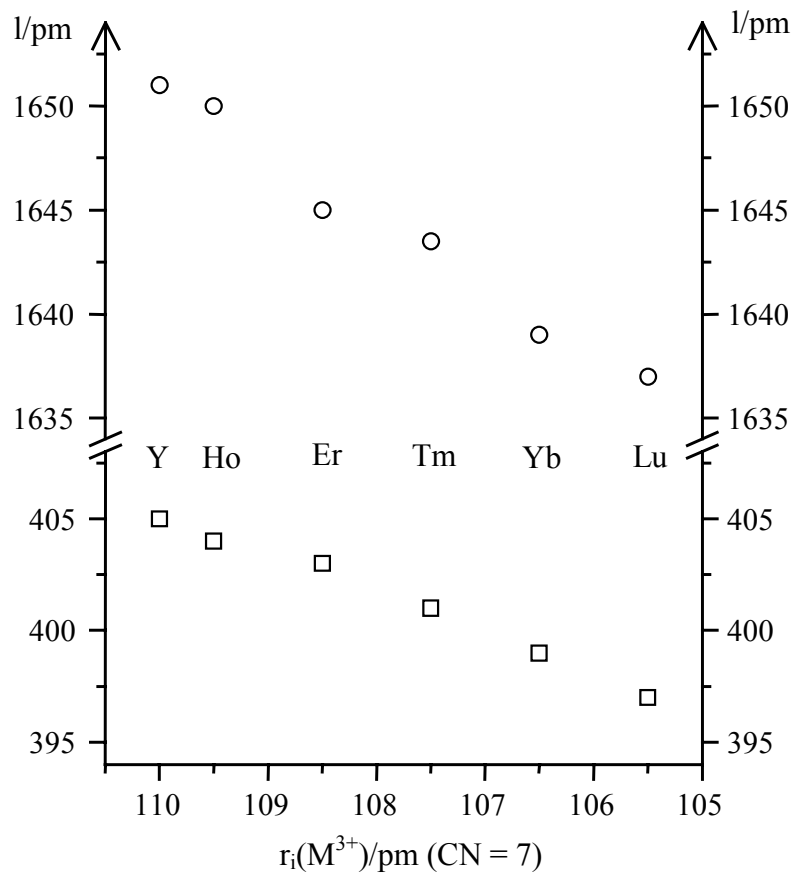


Abb. 19: Auftragung der Gitterkonstanten (□ : a/pm und ○ : c/pm) der hexagonalen Fluoridsulfide MFS vom B-Typ gegen die Ionenradien $r_i(M^{3+})/pm$ [32] der Selten-Erd-Kationen M^{3+} für $CN = 7$. Die aufgetragenen Werte sind Tabelle 10 entnommen und stehen dort für das jeweilige Element an oberster Stelle

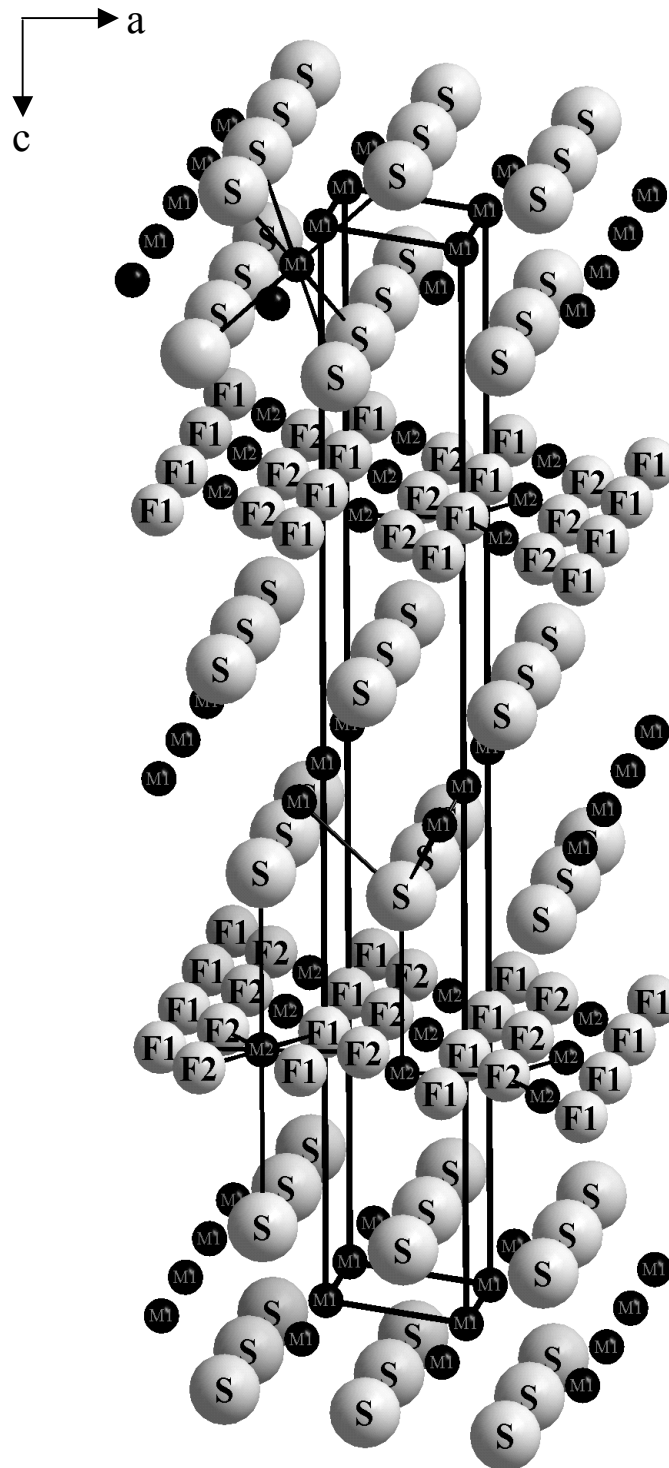


Abb. 20: Perspektivische Ansicht einer Elementarzelle der B-MFS-Struktur (je ein Koordinationspolyeder um M^{3+} , F^- und S^{2-} ist mit "Bindungen" zu den gegenionischen Nachbarn hervorgehoben)

Tab. 10: Gitterkonstanten der hexagonalen Fluoridsulfide MFS (M = Y, Ho – Lu) vom B-Typ anhand von Pulverproben röntgenographisch ermittelt

| B-MFS | a / pm | c / pm | c / a | $V_m / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | Lit. |
|-------|-----------|------------|-------|-------------------------------------|------|
| Y | 405 | 1651 | 4,077 | 35,31 | [22] |
| | 406,2(2) | 1669,3(2) | 4,110 | 35,91 | [34] |
| Ho | 404,03(4) | 1650,4(2) | 4,085 | 35,13 | [22] |
| | 404 | 1650 | 4,084 | 35,11 | |
| Er | 402,59(2) | 1646,4(6) | 4,090 | 34,79 | [22] |
| | 403 | 1645 | 4,082 | 34,83 | |
| | 403,2(8) | 1647,2(22) | 4,085 | 34,91 | |
| Tm | 400,39(3) | 1653,8(3) | 4,130 | 34,57 | [35] |
| | 401,0 | 1643,5 | 4,099 | 34,46 | |
| Yb | 399,42(3) | 1649,1(2) | 4,129 | 34,30 | [22] |
| | 399 | 1639 | 4,108 | 34,02 | |
| Lu | 397 | 1637 | 4,123 | 33,64 | [22] |

Tab. 11: Motive der gegenseitigen Zuordnung für die B-MFS-Struktur

| | F1 | F2 | S | CN |
|----|-------|-------|-------|----|
| M1 | 0 / 0 | 0 / 0 | 6 / 3 | 6 |
| M2 | 3 / 3 | 3 / 3 | 2 / 1 | 8 |
| CN | 3 | 3 | 4 | |

3.1.2.2 Trigonale Selten-Erd(III)-Fluoridsulfide MFS im LuFS- oder C-Typ

Eine weitere, mit der B-Form eng verwandte Modifikation für die Zusammensetzung MFS kristallisiert für $M = \text{Tm} - \text{Lu}$ im trigonalen Kristallsystem (Raumgruppe: $R\bar{3}m$, Nr. 166, $Z = 6$) und wurde erstmals mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen von C-LuFS [23] nachgewiesen. Wie in der B-MFS-Struktur liegen auch im sogenannten C-Typ zwei unterschiedliche Sorten von M^{3+} -Kationen vor. Selbst die Koordinationsverhältnisse der beiden Kationensorten sind jenen in der B-MFS-Struktur analog. $(M1)^{3+}$ ist von sechs S^{2-} trigonal-antiprismatisch koordiniert (Punktsymmetrie: $\bar{3}m1$ für die 3a-Lage) und weist demnach keine nächsten F^- -Nachbarn auf. Für $(M2)^{3+}$ findet man dagegen (nahezu) hexagonal-planare Koordination von sechs F^- vor (Lagesymmetrie: $\bar{3}m1$ für 3b), zu der zwei S^{2-} ober- und unterhalb der (leicht gewellten) $[(M2)F_6]$ -Ebene hinzutreten, wodurch eine hexagonale Bipyramide ($CN = 8$) um $(M2)^{3+}$ entsteht (vgl. Abb. 22). In B-MFS liegen zwar zwei kristallographisch unterschiedliche F^- -Anionen vor (vgl. Kap. 3.1.2.1), die sich jedoch in ihrer Funktion nicht voneinander unterscheiden. In C-MFS fallen diese zu einer Position zusammen (vgl. Tab. 13 bezüglich der Motive der gegenseitigen Zuordnung für C-MFS). Dies hat keine dramatischen, aber durchaus feine Unterschiede für den strukturellen Aufbau zur Folge. In B-MFS liegen beide Sorten F^- in genau trigonal-planarer Umgebung von M^{3+} vor, während F^- in C-MFS geringfügig aus der von $(M2)^{3+}$ aufgespannten Ebene ausgelenkt ist. Offenbar sind die Abstände F^-F^- in B-YFS im planaren Sechsring um $(Y2)^{2+}$ wohl noch groß genug (235 pm), um bei gleichem Abstand $Y^{3+}F^-$ (235 pm, $6\times$) eine angemessene Koordination für $(Y2)^{3+}$ zu gewährleisten. Bei kleinerem Kation (Lu^{3+} in C-LuFS) tritt eine leichte Wellung des Sechsringes aus F^- und Lu^{3+} auf, um die F^-F^- -Kontakte auf 230 pm ansteigen, die $\text{Lu}^{3+}F^-$ -Abstände jedoch auf 229 pm sinken zu lassen. Wie geringfügig die Unterschiede zur Struktur von B-YFS tatsächlich sind, zeigen auch die Winkel, von denen nur jene für $F-F\text{-Lu}2$ ($178,83^\circ$) und $F-F-F$ ($119,98^\circ$) merklich von den Idealwerten (60° , 120° , 180° ($\equiv F\text{-Lu}2\text{-F}$) bzw. 120° ($\equiv \text{Lu}2\text{-F-Lu}2$)) (vgl. Kap. 3.1.2.3) abweichen.

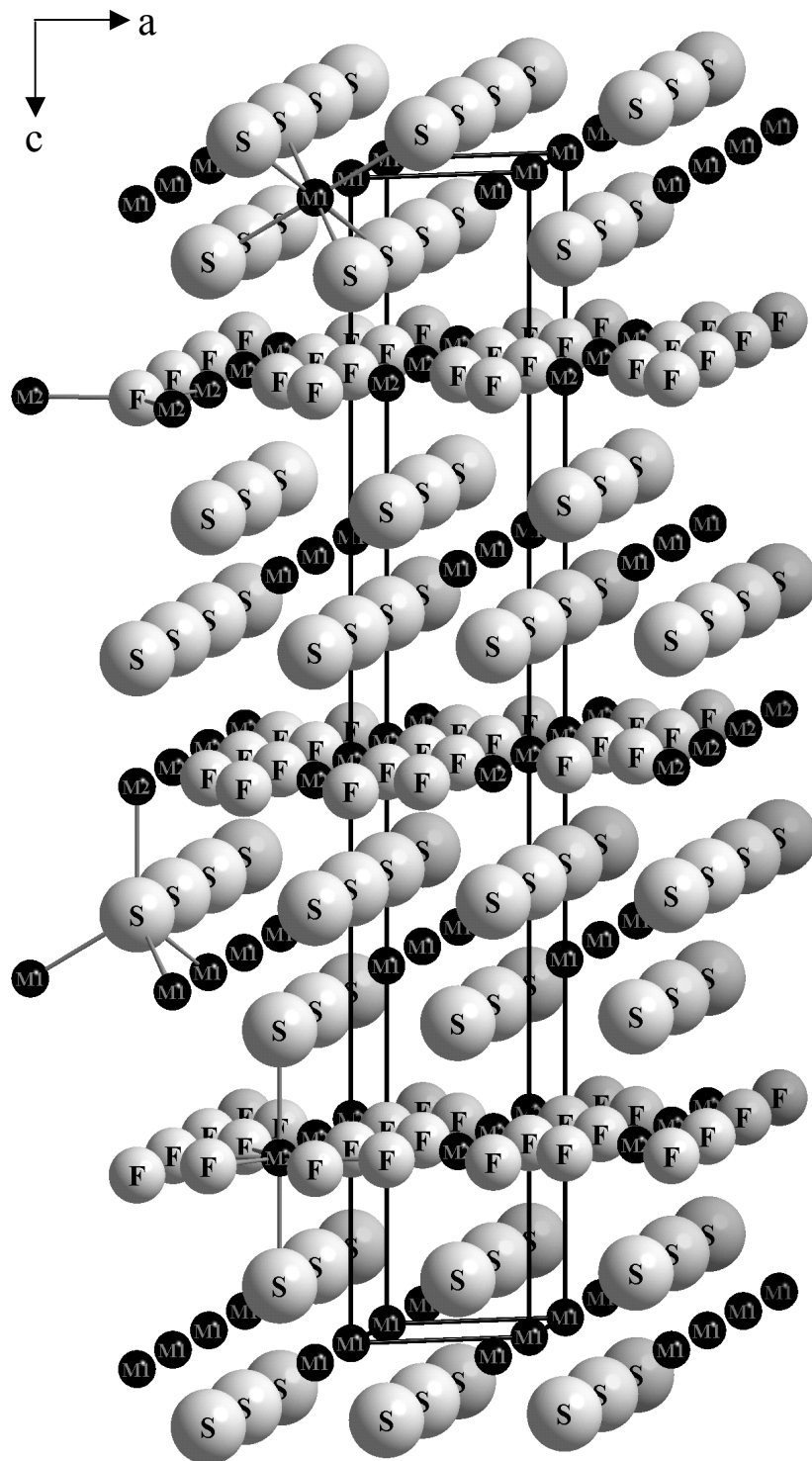


Abb. 21: Perspektivische Ansicht einer Elementarzelle der C-MFS-Struktur (ein Koordinationspolyeder jeder Teilchensorte ist durch graue "Bindungen" zu seinen Liganden hervorgehoben)

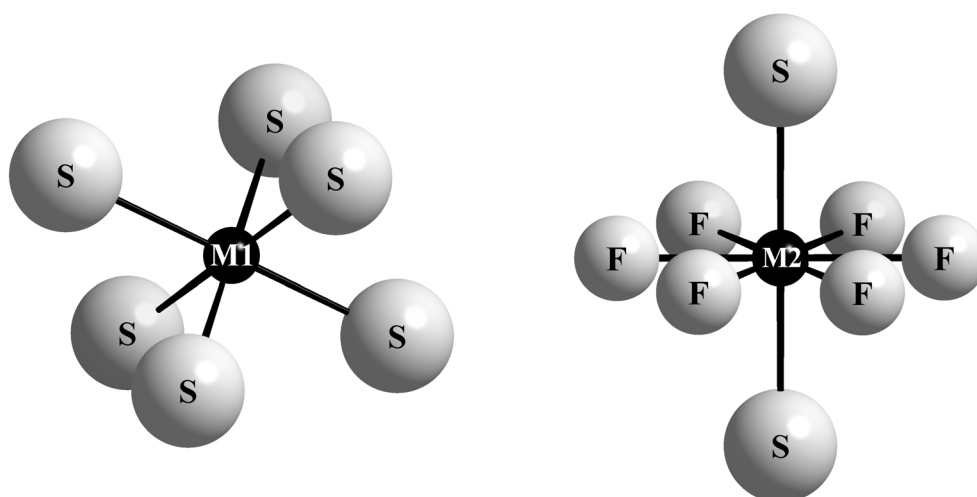


Abb. 22: Koordinationspolyeder in der C-MFS-Struktur: $[(M1)S_6]$ (*links*) und $[(M2)F_6S_2]$ (*rechts*)

Tab. 12: Gitterkonstanten der trigonalen Fluoridsulfide MFS ($M = Tm - Lu$) vom C-Typ anhand von Pulverproben röntgenographisch ermittelt

| C-MFS | a / pm | c / pm | c / a | $V_m / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | Lit. |
|-------|--------------------|---------------------|----------------|-------------------------------------|------|
| Tm | 401,62(2) 401,5 | 2485,1(4) 2471,0 | 6,187 6,154 | 34,84 34,62 | [20] |
| Yb | 399,50(3) | 2473,6(3) | 6,192 | 34,31 | |
| Lu | 397,46(4) | 2462,9(3) | 6,197 | 33,819 | [20] |

Tab. 13: Motive der gegenseitigen Zuordnung für die C-MFS-Struktur

| | F | S | CN |
|----|-------|-------|----|
| M1 | 0 / 0 | 6 / 3 | 6 |
| M2 | 6 / 3 | 2 / 1 | 8 |
| CN | 3 | 4 | |

3.1.2.3 Vergleich der drei MFS-Strukturen (A-, B- und C-Typ)

In allen drei Strukturen für die Zusammensetzung MFS wird das Problem der Packungsoptimierung von unterschiedlich großen Anionen durch die Separation von ungleichartigen gelöst. Sowohl A-LaFS als auch B-YFS und C-LuFS zeigen einen schichtartigen Aufbau, wobei die verschiedenen Anionen F^- und S^{2-} auf unterschiedliche Schichten verteilt sind. Die nachfolgenden Abbildungen verdeutlichen dies. In der A-MFS-Struktur liegen in sämtlichen Schichten quadratische Netze der *Schläfli*-Symbolik 4^4 vor. In der Translationsperiode längs c sind die Kationen (M^{3+}) und die verschiedenen Anionen (F^- und S^{2-}) in der Reihenfolge F - M - S - S - M - F angeordnet. Die Zahl der S^{2-} -Schichten ist jedoch doppelt so groß wie die der F^- -Schichten. Beim vorgegebenen Verhältnis von 1 : 1 bedeutet dies, dass in den Ebenen der F^- -Anionen doppelt so viele Teilchen enthalten sind.

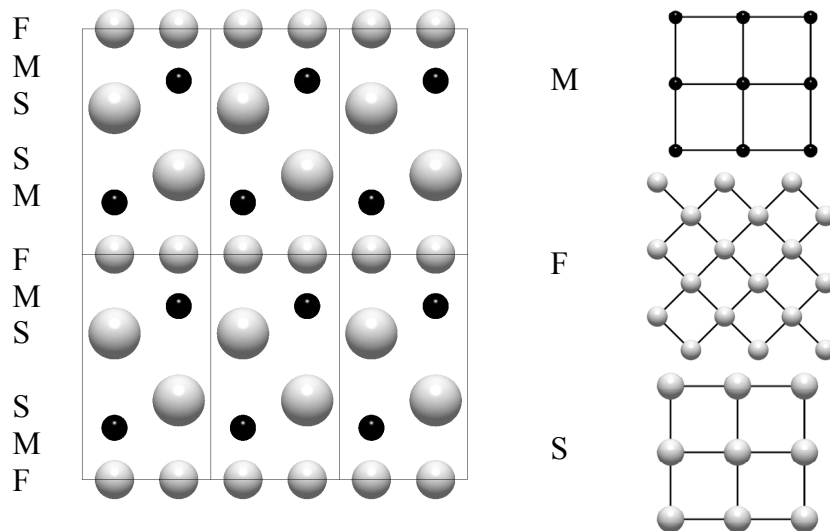


Abb. 23: Schichtenabfolge in der A-MFS-Struktur (neben der perspektivischen Ansicht *links* sind *rechts* die 4^4 -Netze parallel (001) gezeigt)

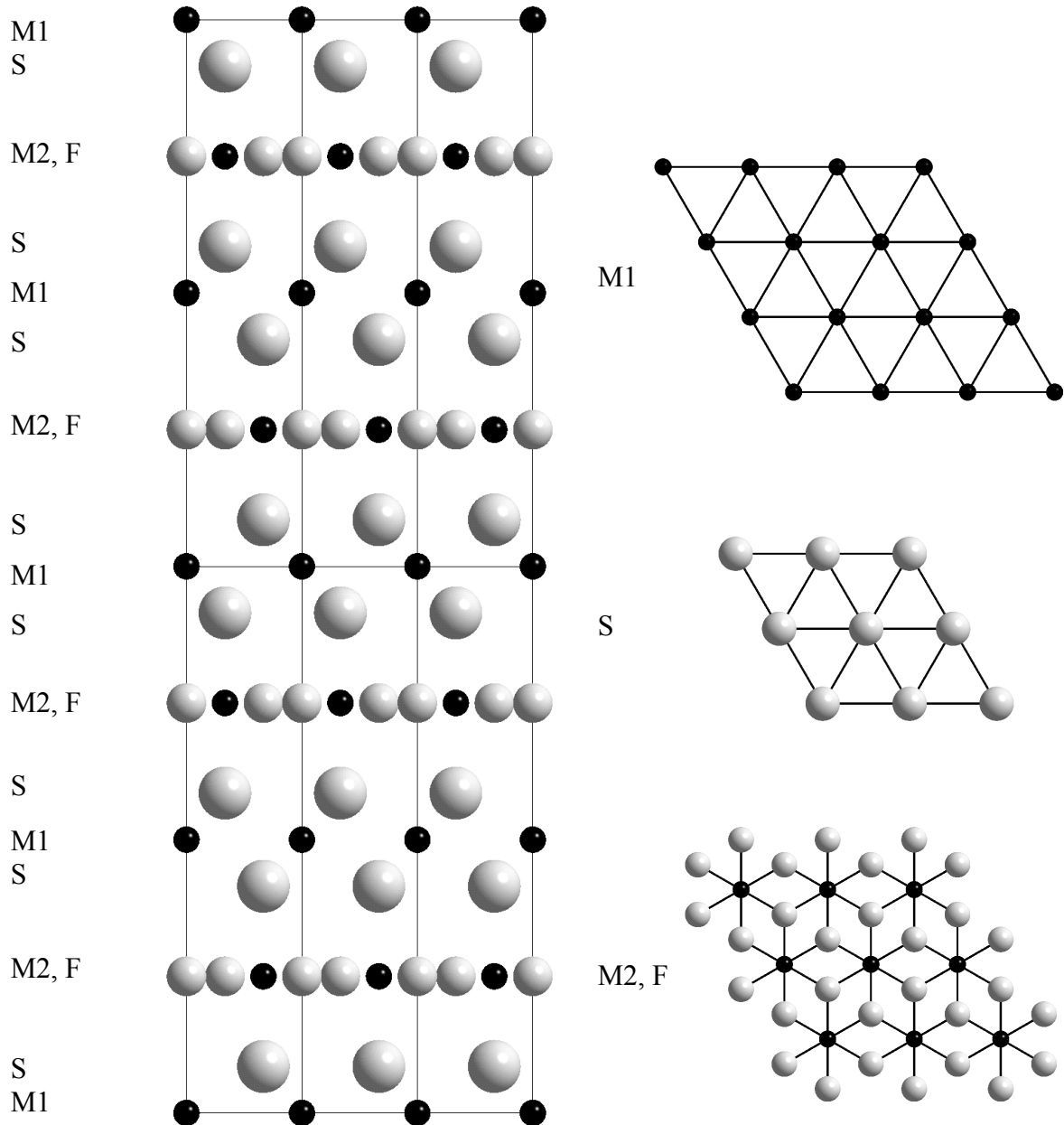


Abb. 24: Schichtenabfolge in der B-MFS-Struktur (neben der perspektivischen Ansicht Parallelprojektion *links* sind *rechts* die 4⁴- Netze parallel (001) gezeigt)

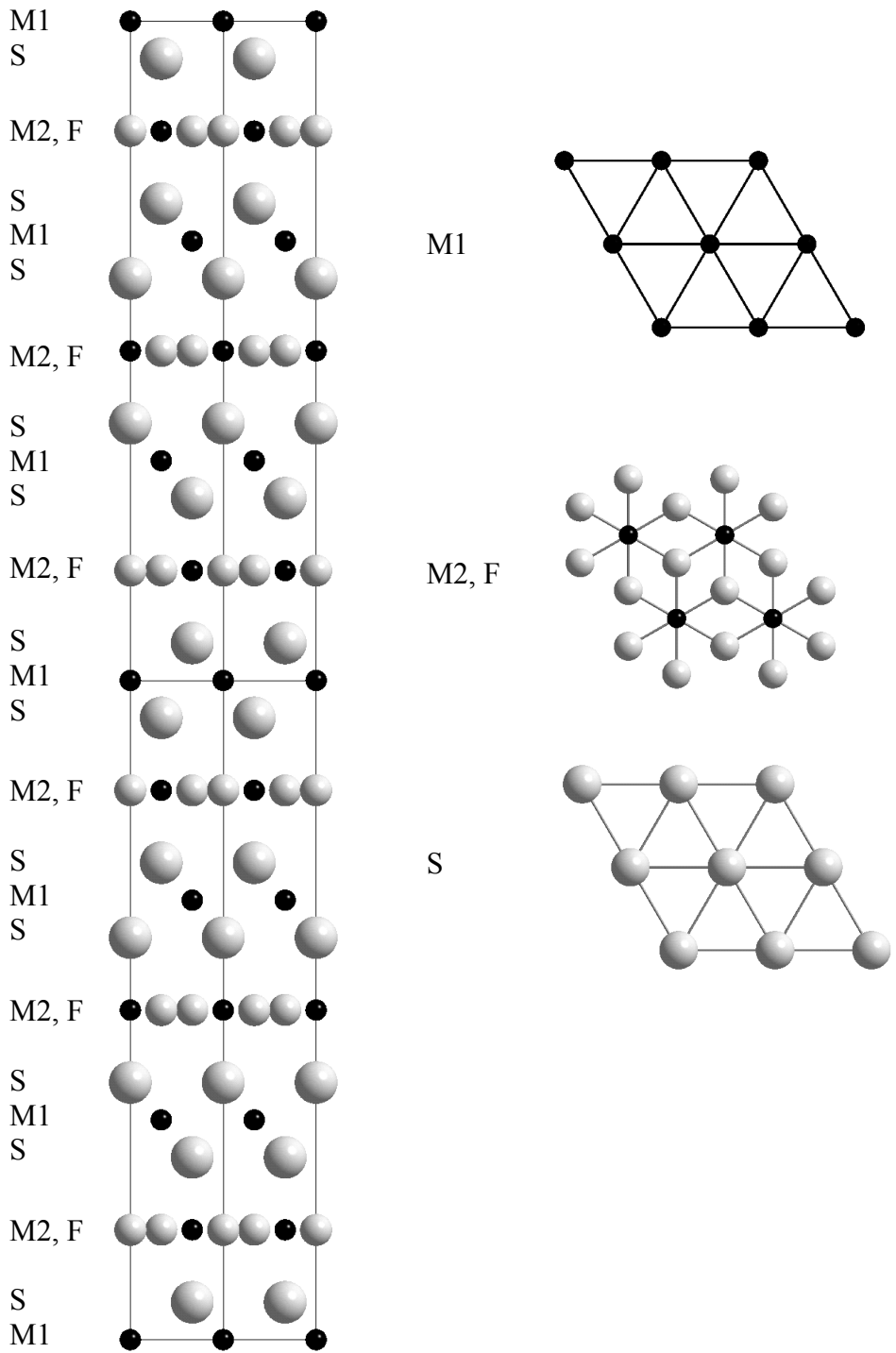


Abb. 25: Schichtenabfolge in der C-MFS-Struktur (neben der perspektivischen Ansicht als Parallelprojektion *links* sind *rechts* die 4⁴- Netze parallel (001) gezeigt)

Im B- und C-Typ befinden sich die M^{3+} -Kationen zur Hälfte in den Oktaederlücken zwischen zwei in sich dichtest-gepackten S^{2-} -Schichten und zur Hälfte innerhalb der F^- -Schichten in den bienenwabeförmigen Lücken der F^- -Ionen. Wie im A-Typ sind auch hier doppelt so viele S^{2-} -Schichten wie F^- -Schichten vorhanden. Das 6^3 -Netz der F^- -Anionen lässt sich daher ebenfalls als ein *Zweifach*-Netz ansehen. Es entsteht, wenn zwei 3^6 -Netze zentrierend übereinandergelegt und anschließend vereinigt werden. Die nach einer solchen Vereinigung aufgespannte Fläche ist dreimal so groß wie die des einfachen 3^6 -Netzes. Die Lücken im 6^3 -Netz bilden ihrerseits ein 3^6 -Netz. Sie werden sowohl im B- als auch im C-Typ von den M^{3+} -Kationen der Sorte 2 (M2) eingenommen, so dass die ganze Schicht zusammen mit diesen als ein *Dreifach*- 3^6 -Netz $(3^6)_3$ im Sinne der *Schläfli*-Nomenklatur anzusehen ist. Die M^{3+} -Kationen der Sorte 1 (M1) und die S^{2-} -Anionen bilden jeweils einfache 3^6 -Netze. Durch die entsprechende Kombination von mehrfachen Netzen mit einfachen gelingt es, den jeweiligen Strukturtyp zu beschreiben. In Abbildung 26 sind die drei Strukturen vom A-, B- und C-Typ von MFS einander vergleichend mit der beschriebenen Symbolik gegenübergestellt.

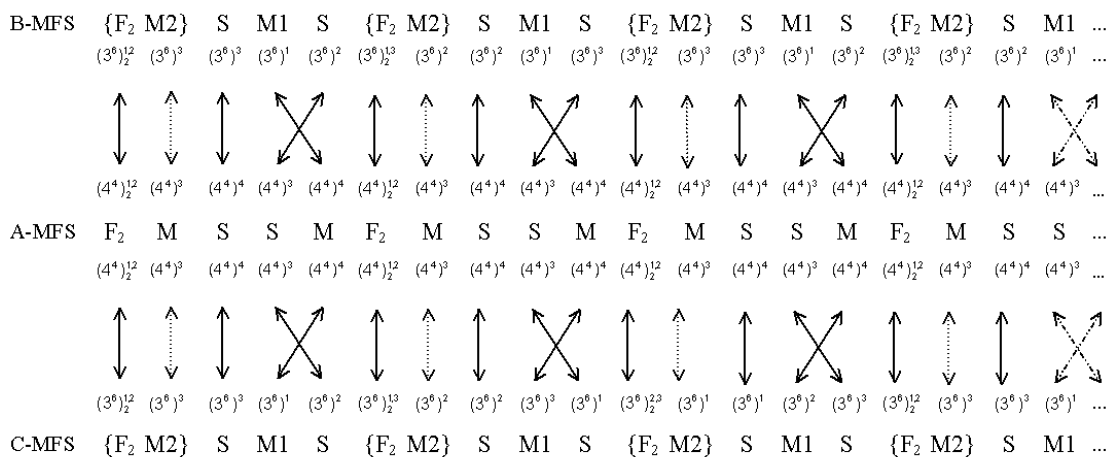


Abb. 26: Vergleich der Schichtabfolgen im A-, B- und C-Typ der Selten-Erd(III)-Fluoridsulfide MFS

Ein direkter Vergleich zwischen B- und C-Typ ist auch über das eingangs erwähnte Modell der 3R- und der 2H-Struktur möglich. In B-MFS werden die Schichtpakete der Zusammensetzung $[(M1)S_2]^-$, die aus drei dichtest-gepackten Schichten ($S^{2-} / M^{3+} / S^{2-}$) bestehen, mit Monoschichten der Zusammensetzung $[MF_2]^+$ (eine dichtest-gepackte Schicht aus $(M2)^{3+}$ mit F^- in sämtlichen trigonalen-planaren Lücken) alternierend gestapelt. Der gleiche Aufbau wird auch für C-MFS vorgefunden, wobei die molaren Volumina der MFS-Vertreter im C- noch um ca. 0,5% größer sind als die jener im B-Typ. Während die Schichtabfolge in B-MFS gemäß AcBb'BcAa'AcB (Denominatoren: A, B, C für die S^{2-} -, a, b, c für die $(M1)^{3+}$ - und a', b', c' für die $(M2)^{3+}$ -Schichten) einer 2H-Struktur entspricht, liegt in C-MFS gemäß AcBb'BaCc'CbAa'AcB eine 3R-Struktur mit $c(3R) \approx 3/2 \times c(2H)$ vor (vgl. Abb. 27). Eine ebenfalls denkbare 1T-Struktur mit $c(1T) \approx 1/2 \times c(2H) \approx 1/3 \times c(3R)$ ist unter vollständigem Strukturerehalt nicht möglich, da das Festhalten an den hexagonalen Bipyramiden für $(M2)^{3+}$ die Bildung von trigonalen Antiprismen aus S^{2-} um $(M1)^{3+}$ nicht zulässt und umgekehrt (Abb. 27, *rechts*). Wenn man die (ungünstigere) Formation von trigonalen Prismen aus S^{2-} um $(M1)^{3+}$ erlaubt, um unter Erhalt der hexagonalen Bipyramiden um $(M2)^{3+}$ eine 1T'-Struktur für MFS gemäß AbAa'AbA zu ermöglichen, so erweist sich dieses Arrangement offenbar als dennoch instabil. Hierbei werden vielmehr Alternativen bevorzugt, die alle Kationen gleich behandeln, wie z. B. die der 2H-Struktur von α -LaFSe [29] bzw. LaHSe [36] oder die der 1H-Struktur von YHSe [36], in denen die Kationen trigonal-prismatisch von Se^{2-} umgeben sind und in der Ebene von M^{3+} drei zusätzliche Kappen aus F^- bzw. H^- (CN = 9) tragen.

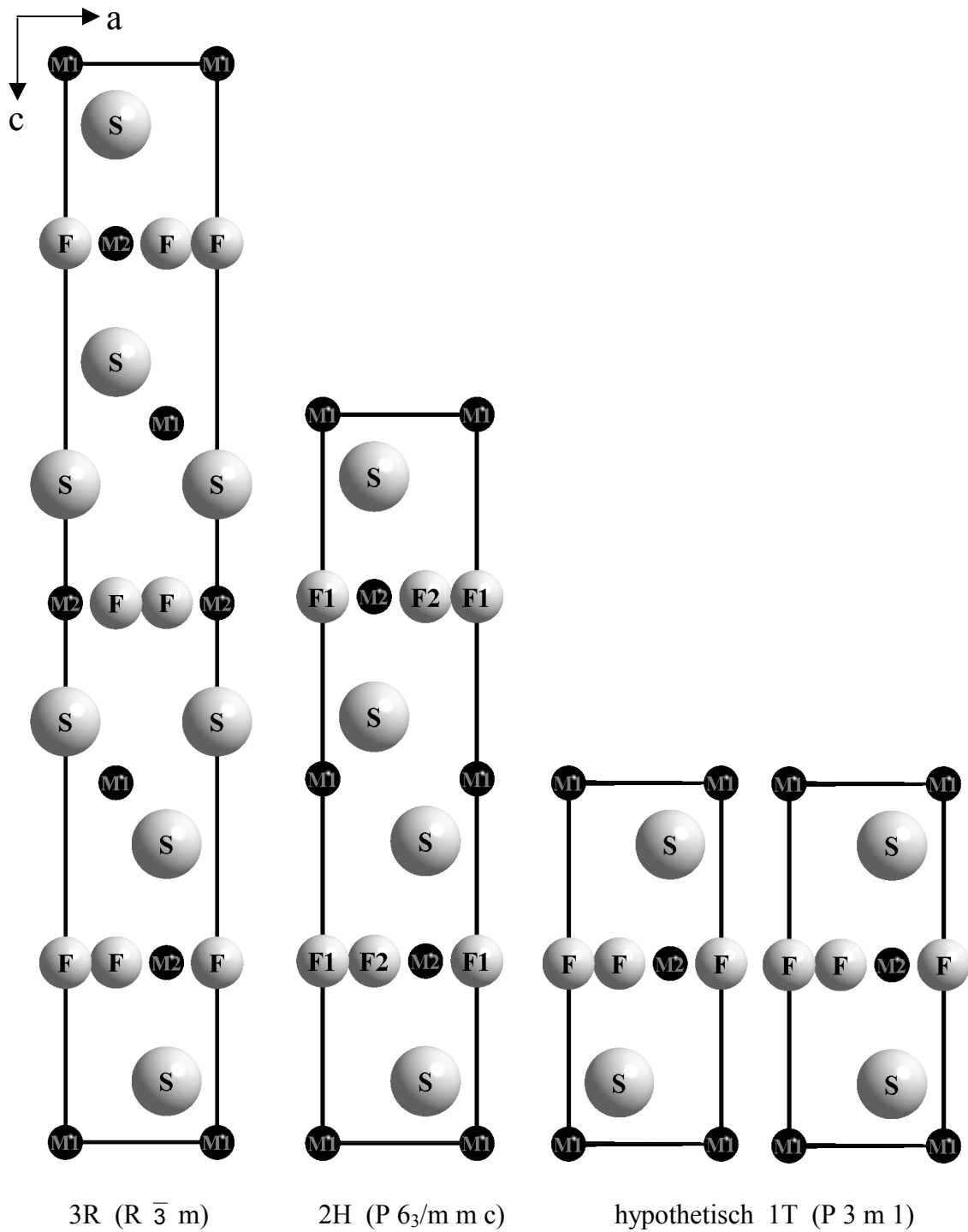


Abb. 27: Stapelschemata der 3R- und der 2H- bzw. der beiden hypothetischen 1T-Strukturen für MFS (v. l. n. r.) als (110)-Schnitte der Elementarzellen (3R: $A(\beta a'\gamma)AcB(\alpha b'\gamma)BaC(\alpha c'\beta)Cb$, 2H: $A(a')AcB(b')Bc$, 1T (*links*): $A(b')Bc$ bzw. 1T' (*rechts*): $B(b')Bc$; Buchstaben: groß \equiv S, klein \equiv M (M1: ungestrichen, M2: gestrichen), griechisch \equiv F)

3.1.2.4 Modell für einen möglichen Umwandlungsmechanismus

Beck und *Strobel* haben 1985 [24] ein mögliches Modell für die Umwandlung von B-YFS zu A-YFS mit PbFCl analoger Struktur entwickelt. Hierzu bedienten sie sich der Gegenüberstellung der Stapelfolgen in der in Abbildung 26 vorgeschlagenen Symbolik, aus der sich unmittelbar die Änderung der Topologie im Verlaufe der Phasenumwandlung von der B- in die A-Typ-Struktur ergibt. Versuche zum Verhalten der C-Typ-Struktur in Bezug auf mögliche Umwandlungen wurden noch nicht im Detail durchgeführt. Es lässt sich jedoch bei der engen Verwandtschaft zum B-Typ vermuten, dass hierfür ähnliche Mechanismen diskutiert werden können. Drei Teilaspekte, sollen hier näher betrachtet werden, die bei der Umwandlung vom B- in den A-Typ (vermutlich auch bei der Umwandlung vom C- in den A-Typ) auftreten:

- a.) Es wird eine Änderung des Netztyps nach *Schläfli* beobachtet, d. h. ein Übergang von 3^6 - zu 4^4 -Netzen.
- b.) Die Anzahl und Abfolge der Schichten ändert sich.
- c.) Die Translationsperiode in der Richtung senkrecht zu den Schichten [001] wird halbiert (bzw. gedrittelt).

a.) Aus einer Reihe von Hochdruckumwandlungen (z. B. für die NaCl-CsCl-Typ-Umwandlung) ist ein Wechsel der Topologie der Netze bekannt. Dabei wird die Fläche, die das einzelne Netz beansprucht, wegen der geringen Flächenerfüllung des 4^4 -Netzes zwar größer, dies kann aber durch eine Kompression der Einzelteilchen teilweise ausgeglichen werden, da zentrierend übereinanderliegende Kugelschichten in der 4^4 -Geometrie enger zusammenrücken können. Eine 3^6 - 3^6 -Doppelschicht hat so z. B. wegen der größeren Lücken das gleiche Volumen wie eine 4^4 - 4^4 -Doppelschicht. Bezogen auf solche Doppelschichten kann die Transformation daher als volumenneutral angesehen werden. Außerdem ist die Koordinationszahl, für die über den Lücken einer Anionenschicht vom Typ 4^4 liegenden Kationen erhöht, was in Übereinstimmung mit der Druck-Koordinations-Regel [26] steht.

b.) In der Abbildung 26 (Kapitel 3.1.2.3) sind die in den drei Strukturtypen korrespondierenden Anionen- bzw. Kationenschichten zwischen der B- und der A- sowie der C- und der A-Form in den drei Modifikationen durch Pfeile verbunden.

Sowohl die gekreuzten als auch die gestrichelten Pfeile weisen auf Änderungen in der Lage der Schichten längs [001] hin. Während der Transformation wird das gesamte 3^6 -Netz der Kationen aus den $[(M2)F_2]^+$ -Schichten des B- und C-Typs herausgehoben. Diese Beschreibung hat nicht nur formalen Charakter, denn der Vorgang kann in einem Hartkugelmodell nachvollzogen werden. In den Abbildungen 28 (a – d) ist der mögliche Bewegungsablauf des 3^6-4^4 -Übergangs innerhalb dieser Schicht in Teilschritten dargestellt. Es soll dabei deutlich werden, dass die im B-Typ in $\frac{2}{3} \frac{1}{3}$ liegenden Fluoridionen bei der Scherungsbewegung die Kationen $(M2)^{3+}$ in $\frac{1}{3} \frac{2}{3}$ vor sich her schieben und aus der Ebene verdrängen müssen, wenn sie die zentrierende Position in den 4^4 -Netzen des A-Typs erreichen sollen. Analoges gilt auch für die Kationen $(M1)^{3+}$. Diese werden im Laufe der Scherungsbewegung in den beiden angrenzenden S^{2-} -Schichten ebenfalls verdrängt. Da sie zwischen den zuletzt zentrierend aufeinanderliegenden 4^4-S^{2-} -Schichten keinen Platz mehr finden, diffundieren sie durch eine davon hindurch und zwar in jene Richtung, in der sie sich von den auf sie zu wandernden Kationen $(M2)^{3+}$ entfernen können. Der Ablauf dieser Bewegungen ist in den Abbildungen 29 (e – h) schematisch dargestellt. In der Projektion sind schräg verlaufende Atomreihen zu erkennen, die sich im Laufe der Transformation relativ zueinander bewegen.

c.) Die Halbierung der Translationsperiode im B-Typ (analog lässt sich auch die Drittelung bei der Umwandlung vom C- in den A-Typ beschreiben) resultiert zwangsläufig aus der Tatsache, dass solche Wanderungen der Atome in der oberen Zellhälfte aufgrund der verschiedenen relativen Anordnung der Netze zueinander in der unteren Hälfte genau gegenläufig sein müssen. So liegen dort beispielsweise, auf die gleiche Translationsmasche bezogen, die Kationen einer $[(M2)F_2]^+$ -Schicht in den Positionen $\frac{2}{3} \frac{1}{3}$ und die zum Zentrierungspunkt in der 4^4 -Geometrie wandernden F^- -Anionen nehmen umgekehrt die Positionen $\frac{1}{3} \frac{2}{3}$ ein. Die Teilchen wandern somit in den Teilzellen in entgegengesetzter Richtung auf eine "mittlere" Position zu und werden dadurch im A-Typ translationsäquivalent. Der beschriebene Vorgang hat zur Folge, dass die Formveränderungen innerhalb größerer Volumina klein bleiben und die dabei vollzogenen Bewegungen ohne große Spannungen in der Kristallmatrix ablaufen können.

Die vorgestellten Bewegungsabläufe wurden zunächst nur aus dem geometrischen Vergleich der Strukturen abgeleitet. Kinetische Untersuchungen dazu stehen freilich

noch aus. Durch die von *Beck* und *Strobel* durchgeführten Analysen von Hochdruckproben [24] wird jedoch die Annahme bestärkt, dass sich die Atome bei der Umwandlung ausgehend von Störzentren der Realkristalle in der geschilderten Weise bewegen. Dies nährt die Hoffnung, dass auch Einkristalle eine Hochdruckumwandlung vom C- oder B- in den A-Typ schadlos überstehen könnten, und legt dahingehende Untersuchungen mit Hilfe von röntgentauglichen Druckzellen nahe, die für die nahe Zukunft geplant sind.

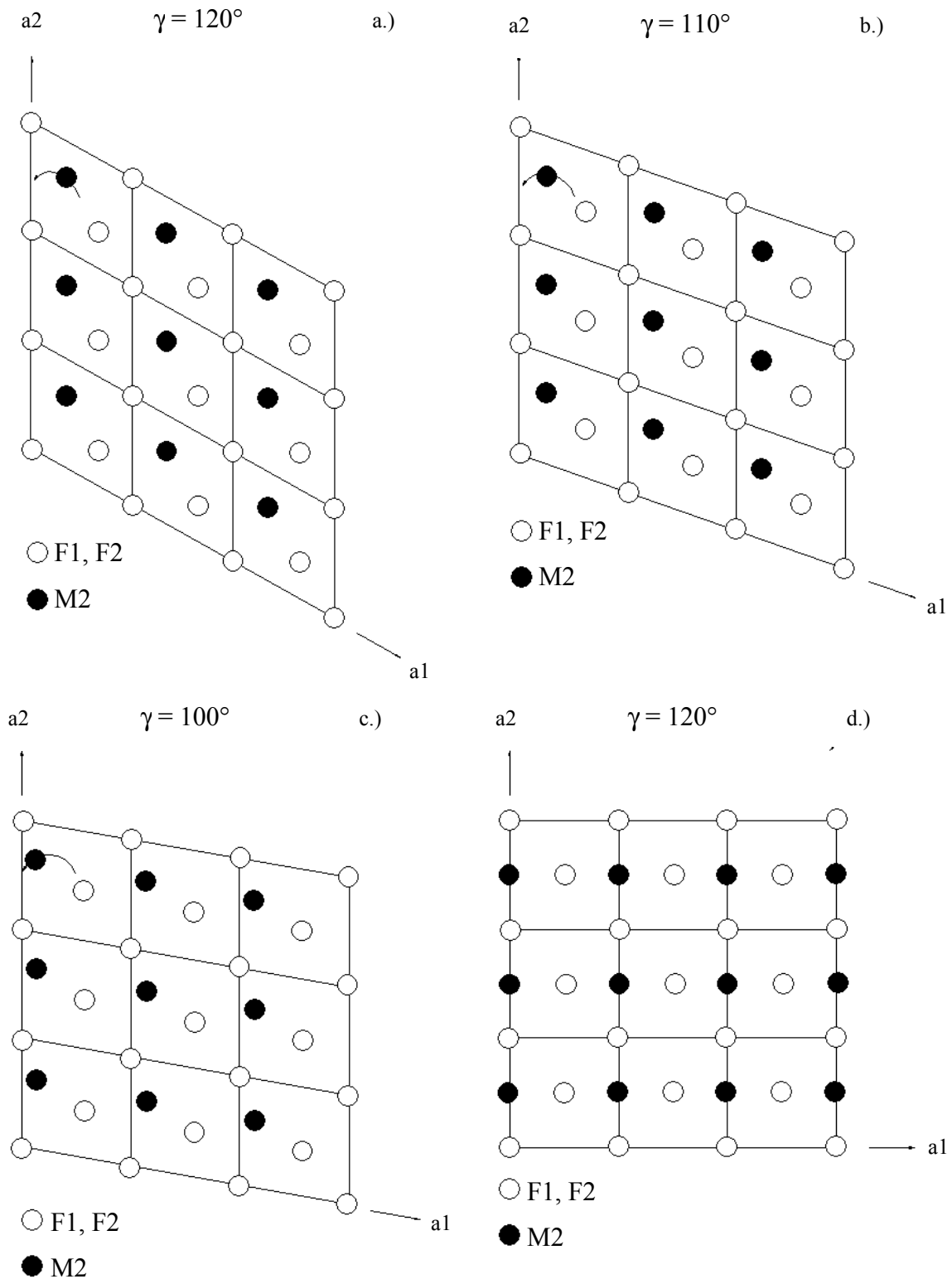


Abb. 28: Vier 10° -Teilschritte der Scherungsbewegung innerhalb einer $[(M_2)F_2]^+$ -Schicht beim Übergang von B-MFS (a: 120°) zu A-MFS (d: 90°)

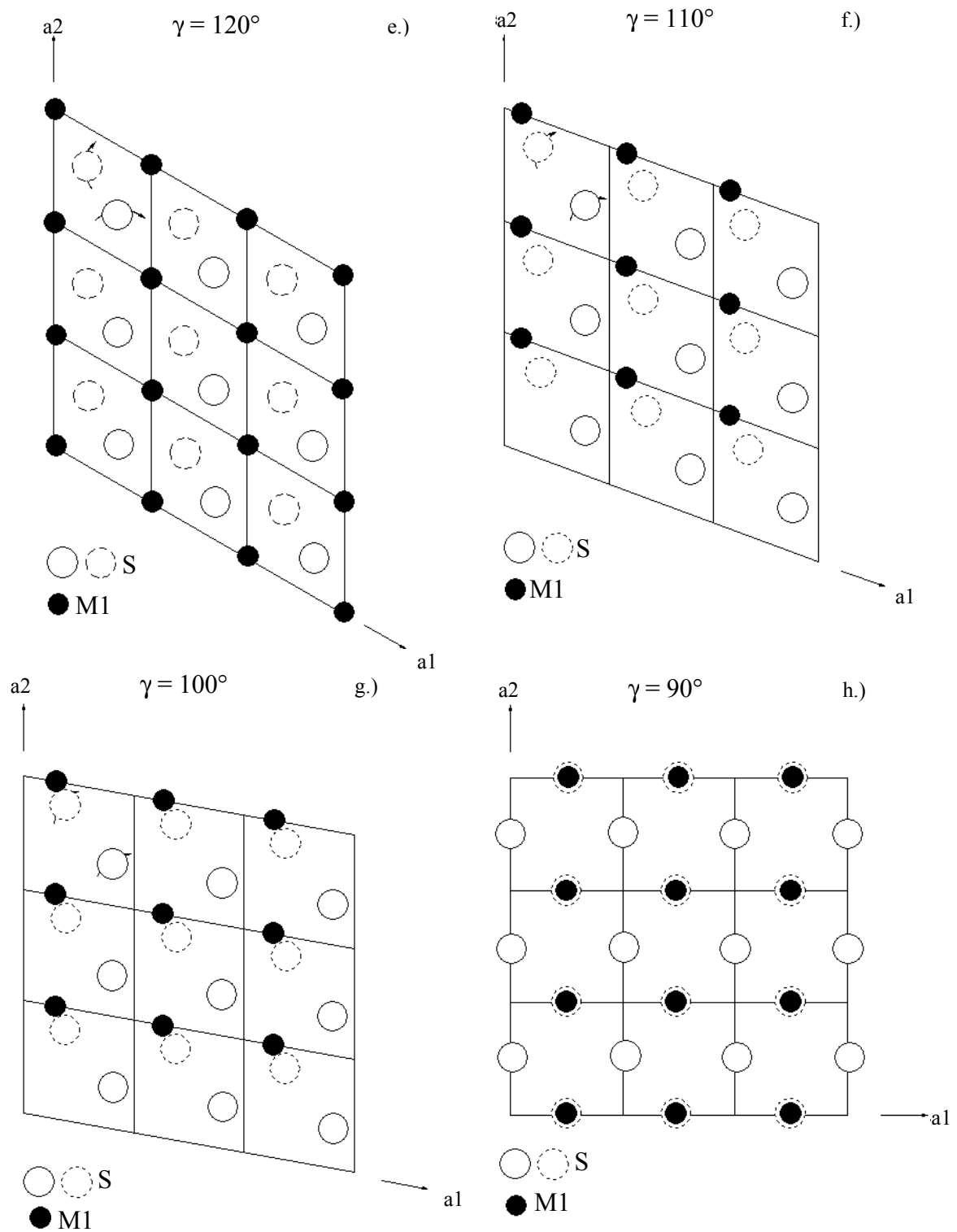


Abb. 29: Vier 10° -Teilschritte der Scherungsbewegung im $[S-(M1)-S]^-$ -Schichtpaket beim Übergang von B-MFS (e: 120°) zu A-MFS (h: 90°)

3.1.3 Gemischtvalente Selten-Erd(II,III)-Fluoridsulfide

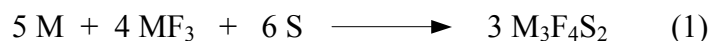
$M_3F_4S_2$

Gemischtvalente Selten-Erd(II,III)-Fluoridsulfide der Zusammensetzung $M_3F_4S_2$ mit zwei- und dreiwertigen Selten-Erd-Kationen ($M = Sm, Eu$ und Yb) wurden bisher, mit Ausnahme von $Yb_3F_4S_2$ [5], nur anhand von Pulverproben [20] charakterisiert. Mit $Sm_3F_4S_2$ und $Eu_3F_4S_2$ gelang es nun, unter Zuhilfenahme von $NaCl$ als Flussmittel, zwei weitere Vertreter gemischtvalenter Selten-Erd(II,III)-Fluoridsulfide nahezu phasenrein und in einkristalliner Form zu erhalten. Die Verwandtschaft der gemischtvalenten Verbindungen zu den rein dreiwertigen Selten-Erd-Fluoridsulfiden A-MFS wird durch die Schreibweise $MF_2 \cdot 2 MFS$ verdeutlicht, wobei im Kristall auch die Baueinheiten von MF_2 und MFS in der Form abwechselnder Schichtpakete angeordnet sind. Aus dieser Formulierung der Zusammensetzung stellt sich die Frage, ob in $M_3F_4S_2$ die Selten-Erd-Kationen M^{2+} und M^{3+} einer Ausordnung unterliegen oder diese ungeordnet verteilt vorliegen. Temperaturabhängige magnetische Messungen anhand von $Eu_3F_4S_2$ zeigen ein Curie-Weiss-Verhalten mit einem experimentell bestimmten magnetischen Moment von $8,19(5) \mu_B$ je Formeleinheit und eine Curie-Temperatur von $0,3(2)$ K. Daneben ließ sich keine magnetische Ordnung bis zu einer Temperatur von $4,2$ K beobachten. Ebenfalls temperaturabhängige ^{151}Eu -mössbauerspektroskopische Untersuchungen zeigen ein mit den magnetischen Messungen übereinstimmendes Verhalten, wobei auch hier bis $4,2$ K keine Hinweise auf eine Ausordnung der Kationen Eu^{2+} und Eu^{3+} gegeben werden. Aufgrund der gesammelten experimentellen Daten lässt sich $Eu_3F_4S_2$ und möglicherweise auch die beiden anderen Selten-Erd(II,III)-Fluoridsulfide als statische gemischtvalente Systeme bezeichnen in denen Selten-Erd-Kationen in den Oxidationsstufen M^{2+} und M^{3+} im Verhältnis $1 : 2$ vorliegen.

3.1.3.1 Experimentelles

Durch Umsetzung von Selten-Erd-Metall ($M = Sm, Eu$ und Yb), dem entsprechenden Selten-Erd-Trifluorid (MF_3) und Schwefel (S) im molaren Verhältnis von $5 : 4 : 6$ in einer kieselglasummantelten, gasdicht verschweißten Tantalampulle (für die Synthese von $Eu_3F_4S_2$ wurde eine Platinampulle als Reaktionsbehälter verwendet), werden unter Einsatz von Natriumchlorid ($NaCl$) als Flussmittel innerhalb von sieben Tagen bei

850°C dünne, schwarze, plättchenförmige Einkristalle von $\text{Sm}_3\text{F}_4\text{S}_2$, $\text{Eu}_3\text{F}_4\text{S}_2$ und $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$ mit quadratischem Querschnitt erhalten.



Anhand jeweils eines der luft- und hydrolyseunempfindlichen Kristalle wurde eine Einkristallröntgenstrukturuntersuchung durchgeführt. Die ermittelten Daten sind in Kapitel 3.1.3.3 angegeben. Die Suszeptibilitätsmessungen an einer polykristallinen Pulverprobe von $\text{Eu}_3\text{F}_4\text{S}_2$ wurden mit einem MPMS-XL-SQUID-Magnetometer (Fa. Quantum Design) in einem Temperaturbereich von 4,2 bis 300 K mit magnetischen Flussdichten von bis zu 5 T bestimmt. Für die ^{151}Eu -Mössbauer-Untersuchungen wurde eine $^{151}\text{Sm}:\text{EuF}_3$ -Quelle verwendet und mit Hilfe eines Helium-Kryostaten in einem Temperaturbereich von 4,2 bis 300 K die Mössbauer-Spektren aufgenommen. Anhand von $\text{Sm}_3\text{F}_4\text{S}_2$ sind XANES-Messungen (Sm-L-Kante) geplant, deren Ergebnisse jedoch noch ausstehen.

3.1.3.2 Strukturbeschreibung

Gemäß $\text{MF}_2 \cdot 2 \text{ MFS}$ ($\text{M} = \text{Sm}, \text{Eu}$ und Yb) lässt sich der Aufbau von $\text{M}_3\text{F}_4\text{S}_2$ im Sinne einer geordneten *Intergrowth*-Struktur (Abb. 30) von einem Anteil CaF_2 - mit zwei Anteilen PbFCI -Typ beschreiben. Dieses Konzept wird sowohl durch die Existenz zweiwertiger Selten-Erd(II)-Fluoride SmF_2 , EuF_2 [] und YbF_2 unterstützt als auch durch das Auftreten der dreiwertigen Randphasen wie SmFS , EuFS und YbFS , welche unter den gewählten Reaktionsbedingungen bis auf SmFS nicht zugänglich waren, jedoch von *Hahn* und *Schmid* [21] beschrieben werden. In $\text{M}_3\text{F}_4\text{S}_2$ liegen zwei kristallographisch unterschiedliche Selten-Erd-Kationen vor, von denen M1 in Form eines tetragonalen Prismas von acht F^- -Anionen umgeben ist. Zusätzlich treten zwei S^{2-} -Anionen in sehr weiter Entfernung als Kappen ober- und unterhalb der quadratischen F^- -Flächen hinzu (Abb. 31), um zur Koordinationszahl $8 + 2$ zu komplettieren. Das Koordinationspolyeder um M2 lässt sich gut mit dem eines Selten-Erd(III)-Kations M^{3+} in den PbFCI -analog kristallisierenden A-MFS -Verbindungen vergleichen, indem je vier F^- - und S^{2-} -Anionen ein quadratisches Antiprisma bilden, dessen Quadratfläche aus S^{2-} durch ein weiteres S^{2-} -Anion (S') in geringfügig größerem Abstand überkappt ist (Abb. 31), womit eine Koordinationszahl von 9 resultiert. Bereits die Gestalt der

Koordinationsfiguren um M1 und M2 legt die Zuordnung von M^{2+} und M^{3+} auf die beiden unterschiedlichen Punktlagen in $M_3F_4S_2$ ($\equiv [(M^{2+})(M^{3+})_2(F^-)_4(S^{2-})_2]$) nahe. Gegen diese Ausordnung der Selten-Erd-Kationen spricht jedoch die dunkle bis schwarze Farbe der Verbindungen $M_3F_4S_2$ ($M = \text{Sm, Eu, Yb}$), da eine lokalisierte Gemischtvalenz eher die (Misch-)Farbe der Komponenten (z. B. A-EuFS: rot; EuF_2 : farblos) widerspiegeln sollte. Der Vergleich der Abstände zwischen den quadratisch-prismatisch koordinierten Selten-Erd-Kationen und den Fluoridionen in $M_3F_4S_2$ (Sm : 256 pm, Eu : 255 pm, Yb : 244 pm) mit den $M^{2+}-F^-$ -Abständen in MF_2 (Sm : 254 pm, Eu : 253 pm, Yb : 242 pm) [37] und den Selten-Erd-Fluor-Abständen, welche in der Koordinationssphäre von M2 in $M_3F_4S_2$ (Sm : 254 pm, Eu : 252 pm, Yb : 244 pm) auftreten mit den für die in Selten-Erd(III)-Fluoridsulfiden vom A-MFS-Typ gefundenen $M^{3+}-F^-$ -Abständen (Sm : 250 pm, Eu : 249 pm (abgeschätzt), Yb : 242 pm) legen ebenfalls die lokalisiert gemischtvalente Schreibweise $(\text{Eu}1)^{2+}(\text{Eu}2)^{3+}(F^-)_4(S^{2-})_2$ nahe. Auch der Blick auf die Koordination der Anionen verdeutlicht die Gemeinsamkeiten der $M_3F_4S_2$ - mit der A-MFS-Struktur, indem nahezu identisch koordinierte Anionen vorliegen. Ferner wird anhand der Koordinationssphäre um F^- deutlich, dass sich die quadratischen Netze aus F^- in A-MFS als ein Strukturausschnitt aus einer MF_2 - bzw. MF_2 -Phase verstehen lassen, in der F^- wie in CaF_2 (*Flußspat*, *Fluorit*) tetraedrisch koordiniert vorliegt. In Tabelle 15 sind für $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$ die MAPLE-Werte der binären und ternären Verbindungen einander gegenübergestellt. $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$ eignet sich besonders deshalb gut für einen solchen Vergleich, da von Ytterbium binäre Verbindungen bekannt sind, deren Ionen eine ähnliche strukturelle Umgebung aufweisen wie sie auch in der ternären Verbindung $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$ vorliegen. Ebenfalls in diesem Zusammenhang ist hier zusätzlich die gute Übereinstimmung der entsprechenden kristallographischen Vorzugsrichtungen (A-YbFS: $a = 373$ pm, $c = 678$ pm [24], YbF_2 : $a/\sqrt{2} = 396$ pm, $a = 560$ pm [37]; $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$: $a = 385$ pm, $c = 1884$ pm [38]) zu nennen und gleichzeitig ist auf die Ober- bzw. Untergruppenbeziehungen der Raumgruppen aller involvierter Komponenten (A-YbFS: $P4/nmm$; YbF_2 : $Fm\bar{3}m$; $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$: $I4/mmm$) hinzuweisen.

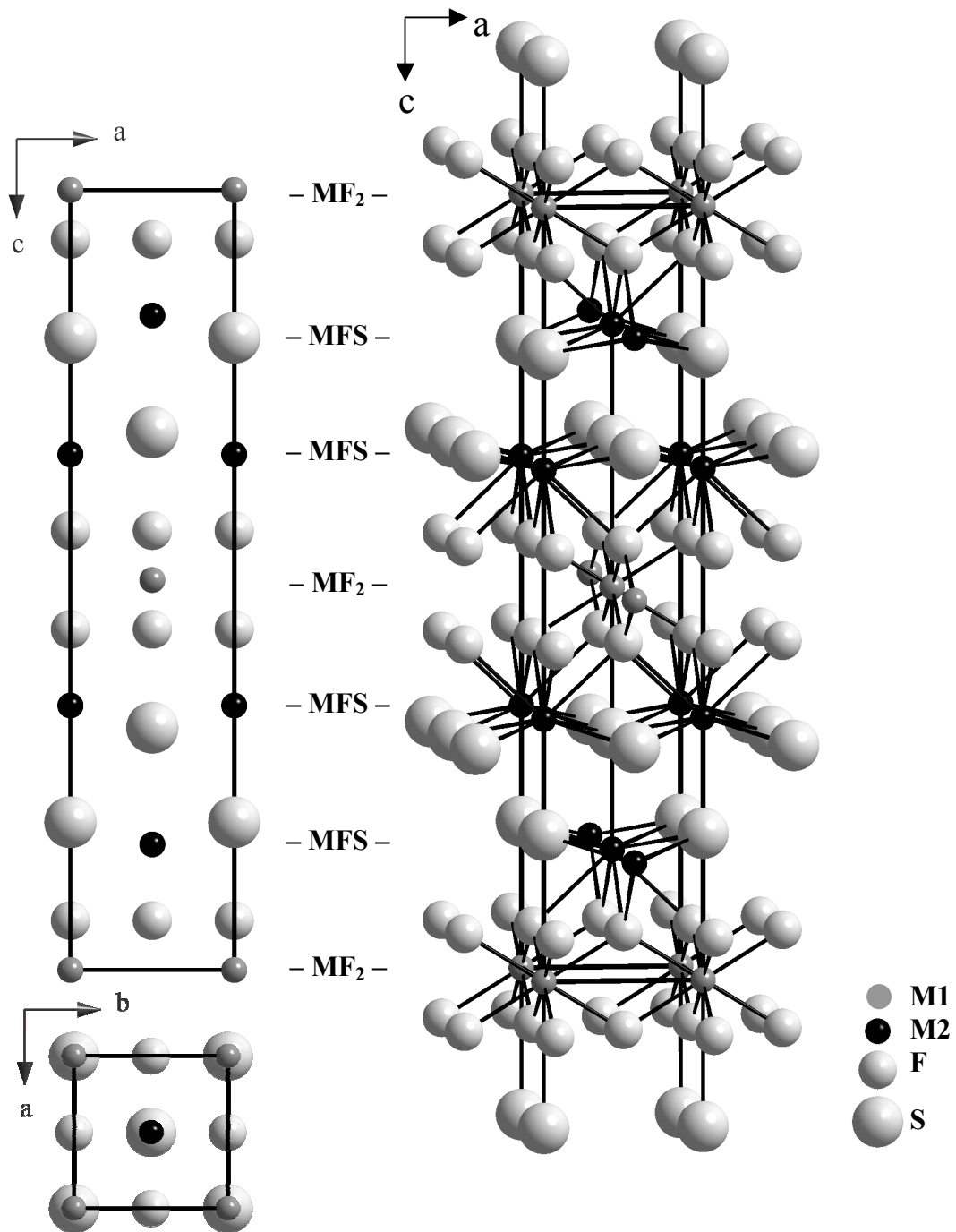


Abb. 30: $M_3F_4S_2$: Projektionen einer Elementarzelle auf (010) (*links oben*) und (001) (*links unten*) sowie die perspektivische Ansicht (*rechts*) der Kristallstruktur als geordnetes *Intergrowth*-Modell aus parallel (001) aufeinanderfolgenden Schichten von MF_2 (CaF₂-Typ) und MFS (PbFCl-Typ) im Verhältnis 1 : 2 gemäß $MF_2 \cdot 2\ MFS$

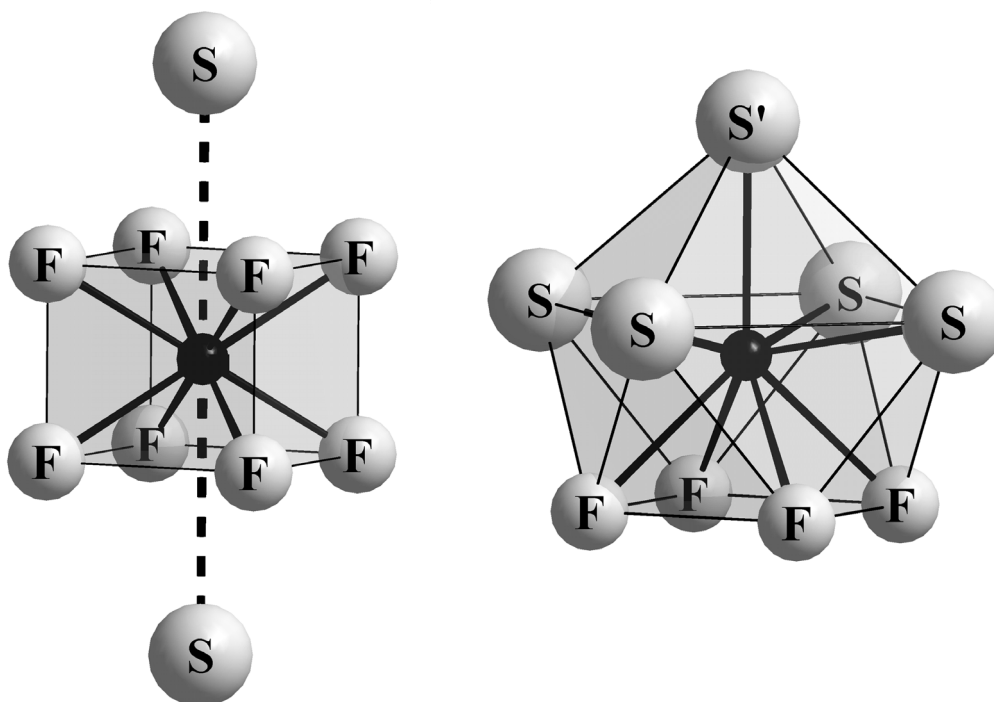


Abb. 31: $M_3F_4S_2$: Kationenkoordinationspolyeder $[(M1)F_8S_2]$ (links) und $[(M2)F_4S_4S']$ (rechts)

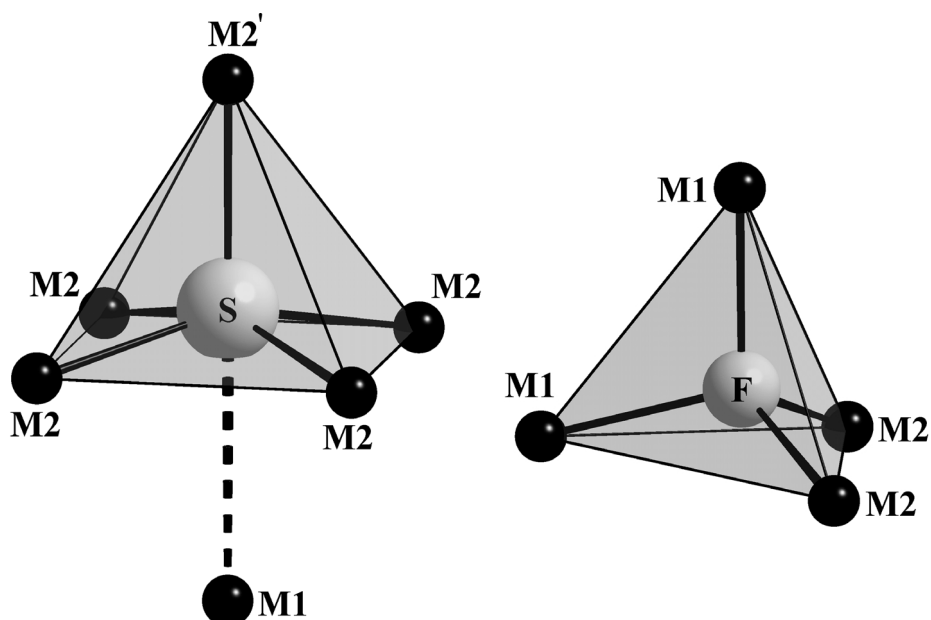


Abb. 32: $M_3F_4S_2$: Anionenkoordinationspolyeder $[S(M2)_4(M2')(M1)]$ (links) und $[F(M1)_2(M2)_2]$ (rechts)

In Abbildung 33 sind die inversen magnetischen Suszeptibilitäten von $\text{Eu}_3\text{F}_4\text{S}_2$ in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Es zeigt sich, dass $\text{Eu}_3\text{F}_4\text{S}_2$ oberhalb 20 K nahezu perfekt dem Curie-Weiss-Gesetz gehorcht, wobei eine leichte Krümmung auftritt, die auf temperaturunabhängige Anteile hinweist. Mit Hilfe der angepassten Beschreibung für das Curie-Weiss-Verhalten $\chi = \chi_0 + C / (T - \Theta)$ lässt sich experimentell ein magnetisches Moment von $8,19 \mu_B$ je Formeleinheit $\text{Eu}_3\text{F}_4\text{S}_2$, eine Curie-Temperatur (Weiss-Konstante) von $0,3(2)$ K und ein temperaturunabhängiger Anteil von $\chi_0 = 0,0092(3) \text{ m}^3/\text{mol}$ bestimmen. Das experimentell erhaltene magnetische Moment je Formeleinheit liegt in der Nähe des Wertes ($7,94 \mu_B$) [39] für ein freies Eu^{2+} -Kation. In Anbetracht der möglichen Formelschreibweise von $\text{Eu}^{2+}(\text{Eu}^{3+})_2\text{F}_4\text{S}_2$ deutet dies tatsächlich auf zwei unterschiedlich geladene Europium-Kationen mit den Elektronenkonfigurationen $[\text{Xe}]4f^7$ und $[\text{Xe}]4f^6$ hin, welche im Verhältnis 1 : 2 vorliegen. Hinweise auf eine magnetische Ordnung innerhalb der Struktur lassen sich bis zu einer Temperatur von 4,2 K nicht finden.

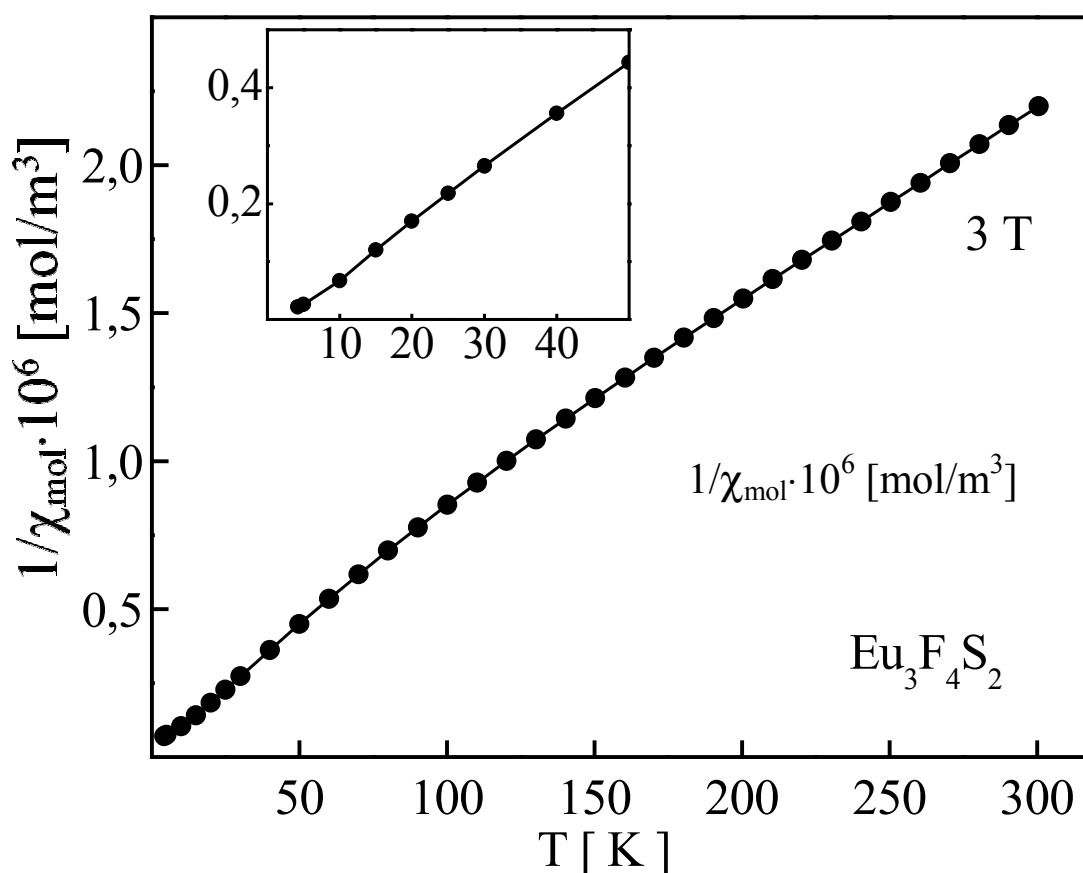


Abb. 33: Temperaturabhängiger Verlauf der reziproken magnetischen Suszeptibilität ($1/\chi_{\text{mol}}$) von $\text{Eu}_3\text{F}_4\text{S}_2$ bei einem angelegten externen Feld von 3 T

Die ^{151}Eu -Mössbauer-Spektren bei den Temperaturen 298, 78 und 4,2 K sind in Abbildung 34 gezeigt. Alle Spektren können gut durch die Überlagerung zweier angepasster Einzelspektren wiedergegeben werden, deren Parameter in Tabelle 14 aufgeführt sind. Die Signale bei -12 und $0,4$ mm/s lassen sich Eu^{2+} und Eu^{3+} zuordnen. Das Verhältnis von 2 : 1 der beiden Signale steht in Einklang mit den Ergebnissen bei den magnetischen Messungen und spricht ebenfalls für die weiter oben angenommene ionische Formelschreibweise. Auch die Tiefstemperaturmessung (4,2 K) gibt keinen Hinweis auf eine magnetische Ordnung.

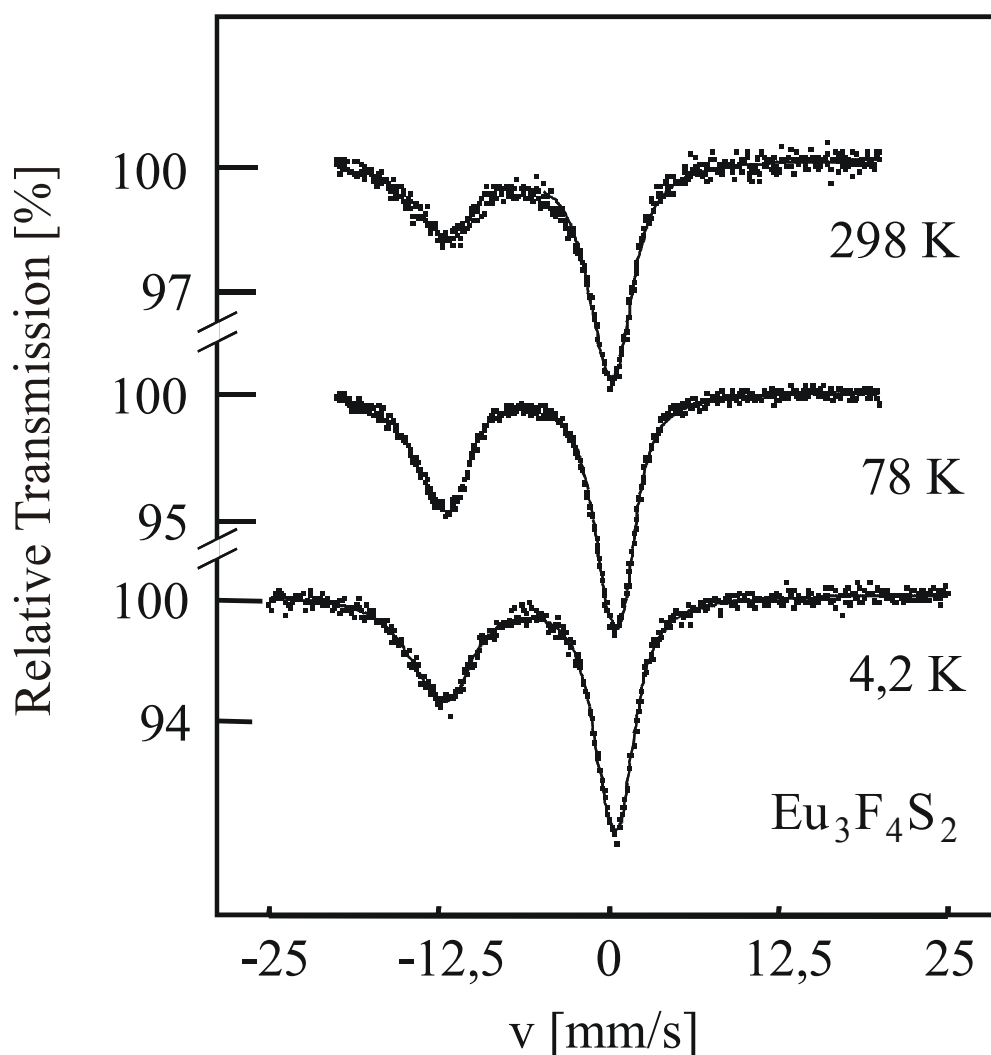


Abb. 34: Experimentell bestimmte und simulierte ^{151}Eu -Mössbauer-Spektren von $\text{Eu}_3\text{F}_4\text{S}_2$ bei 298, 78 und 4,2 K

Tab. 14: ^{151}Eu -Mössbauer-Parameter für $\text{Eu}_3\text{F}_4\text{S}_2$ in einer temperaturabhängigen Funktion. Die eingeklammerten Zahlen geben die statistischen Fehler in der letzten Stelle an. Eu^{II} steht für zweiwertiges Europium, Eu^{III} für dreiwertiges Europium; δ gibt die Isomerenverschiebung mit EuF_3 als Standard an (Γ : experimentelle Linienbreite, ΔE_Q : elektrische Quadrupolwechselwirkung, η : Asymmetrieparameter)

| | T / K | $\delta / \text{mm s}^{-1}$ | $\Gamma / \text{mm s}^{-1}$ | $\Delta E_Q / \text{mm s}^{-1}$ | η | Anteil / % |
|--------------------------|-------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|--------|------------|
| Eu^{III} | 298 | 0,12(6) | 2,8(4) | 6,5(18) | 0,6(2) | 0,64 |
| Eu^{II} | 298 | -12,0(2) | 4,8(5) | 11,1(7) | 0 | 0,36 |
| Eu^{III} | 78 | 0,44(3) | 2,11(14) | 6,2(5) | 0,6(2) | 0,63 |
| Eu^{II} | 78 | -12,30(8) | 2,8(3) | 11,1(7) | 0 | 0,37 |
| Eu^{III} | 4,2 | 0,42(4) | 2,3(2) | 5,7(13) | 0,5(5) | 0,62 |
| Eu^{II} | 4,2 | -12,4(1) | 3,8(6) | 11,1(28) | 0 | 0,38 |

Tab. 15: MAPLE-Werte (in kcal/mol) für $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$ und Vergleichssubstanzen

| $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$ | | $\text{YbF}_2 + 2 \text{YbFS}$ | | $\text{YbF}_2 + 2/3 \text{YbF}_3 + 2/3 \text{Yb}_2\text{S}_3$ | | | |
|-----------------------------------|--------|--------------------------------|--------|---|--------|--------|----------------------------|
| $(\text{Yb1})^{2+}$ | 428,5 | $(\text{Yb1})^{2+, a}$ | 448,4 | $\text{Yb}^{2+, a}$ | 448,4 | | |
| $(\text{Yb1})^{3+}$ (2x) | 950,8 | $(\text{Yb1})^{3+, b}$ (2x) | 932,3 | $\text{Yb}^{3+, c}$ (2/3x) | 999,4 | | |
| | | | | $(\text{Yb1})^{3+, c}$ (1/3x) | 892,9 | 893,9 | (4/3x) $\text{Yb}^{3+, e}$ |
| | | | | $(\text{Yb1})^{3+, c}$ | 891,9 | | |
| F^- (4x) | 130,1 | F^-, a (2x) | 120,6 | F^-, a (2x) | 120,6 | | |
| | | F^-, b (2x) | 159,1 | $(\text{F1})^-, c$ (2/3x) | 120,7 | | |
| | | | | $(\text{F2})^-, c$ (4/3x) | 129,1 | | |
| S^{2-} (2x) | 387,7 | $\text{S}^{2-, b}$ (2x) | 378,8 | $\text{S}^{2-, d}$ (2x) | 427,1 | 431,0 | (2x) $\text{S}^{2-, e}$ |
| $\Sigma =$ | 3625,9 | | 3630,0 | | 3652,2 | 3662,3 | $= \Sigma$ |
| $\Delta =$ | | | -0,1 % | | -0,7 % | -1,0 % | $= \Delta$ |

a) YbF_2 (CaF₂-Typ) [37]

b) YbFS (A- oder PbFCl-Typ, vgl. Kap. 3.1.1) [24]

c) YbF_3 (YF₃-Typ) [40, 41, 42]

d) Yb_2S_3 (T-Typ, Bixbyit) [43]

e) Yb_2S_3 (E-Typ, Korund) [44]

3.1.3.3 Strukturdaten für die Fluoridsulfide $M_3F_4S_2$ ($M = Sm, Eu, Yb$)

Tab. 16: Kristallographische Daten für die gemischtvalenten Fluoridsulfide $M_3F_4S_2$ ($M = Sm, Eu, Yb$) und deren Bestimmung

| Kristallographische Daten | Sm₃F₄S₂ | Eu₃F₄S₂ | Yb₃F₄S₂^{a)} |
|--|--|---|--|
| Kristallsystem: | | tetragonal | |
| Raumgruppe: | | I4/mmm (Nr. 139) | |
| Gitterkonstanten | (a / pm): 405,48(2) | 400,34(2) | 384,61(3) |
| | (c / pm): 1936,04(9) | 1928,17(9) | 1884,2(4) |
| Zahl der Formeleinheiten (Z): | | 2 | |
| berechnete Dichte ($D_x / g\ cm^{-3}$): | 6,168 | 6,405 | 7,855 |
| molares Volumen ($V_m / cm^3\ mol^{-1}$): | 95,845 | 93,050 | 83,923 |
| Messparameter | | | |
| Messgerät: | Einkristalldiffraktometer IPDS | | |
| verwendete Strahlung: | Mo-K α (Graphitmonochromator; $\lambda = 71,07\ pm$) | | |
| F(000): | 508 | 514 | 556 |
| | $-6 \leq h \leq 6$ | $-6 \leq h \leq 6$ | $-6 \leq h \leq 6$ |
| Messbereich: | $-6 \leq k \leq 6$ | $-6 \leq k \leq 6$ | $-6 \leq k \leq 6$ |
| | $-30 \leq l \leq 30$ | $-28 \leq l \leq 28$ | $-32 \leq l \leq 32$ |
| Messgrenze ($2\Theta_{max} / \text{grad}$): | 69,11 | 65,60 | 75,00 |
| Absorptionskoeffizient (μ / mm^{-1}): | 27,94 | 30,72 | 50,51 |
| Datenreduktion | | | |
| gemessene Reflexe: | 5014 | 2243 | 1630 |
| davon symmetrieunabhängig: | 247 | 214 | 267 |
| Absorptionskorrektur: | Programm X-SHAPE [11] | | |
| $R_{int}; R_{\sigma}$: | 0,048; 0,015 | 0,027; 0,012 | 0,056; – |
| Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$: | 239 | 189 | 261 |
| Strukturverfeinerung | | | |
| Strukturlösung und -verfeinerung: | Programmpaket SHELX-97 [13] | | |
| R_1 (mit 4σ -Schranke): | 0,042 (0,041) | 0,026 (0,023) | 0,024 (0,022) |
| w R_2 : | 0,077 | 0,045 | – |
| Goof: | 1,169 | 1,288 | – |
| Extinktion ($g / 10^{-4}$): | 57(6) | 215(11) | – |
| Elektronendichten | max.: 3,17 | 1,78 | – |
| ($\rho(e^-) \cdot 10^{-6}\ pm^{-3}$) | min.: –3,11 | –1,69 | – |

^{a)} Literaturdaten aus [5].

Tab. 17: Lageparameter für die gemischtvalenten Fluoridsulfide $M_3F_4S_2$ (M = Sm, Eu, Yb)

| Atom | Lage | x / a | y / b | z / c |
|---|------|-------|-------|------------|
| Sm₃F₄S₂ | | | | |
| Sm1 | (2a) | 0 | 0 | 0 |
| Sm2 | (4e) | 0 | 0 | 0,34051(5) |
| F | (8g) | 0 | 1/2 | 0,4194(4) |
| S | (4e) | 0 | 0 | 0,1912(2) |
| Eu₃F₄S₂ | | | | |
| Eu1 | (2a) | 0 | 0 | 0 |
| Eu2 | (4e) | 0 | 0 | 0,33884(3) |
| F | (8g) | 0 | 1/2 | 0,4185(3) |
| S | (4e) | 0 | 0 | 0,1895(2) |
| Yb₃F₄S₂ ^{a)} | | | | |
| Yb1 | (2a) | 0 | 0 | 0 |
| Yb2 | (4e) | 0 | 0 | 0,34054(2) |
| F | (8g) | 0 | 1/2 | 0,4201(4) |
| S | (4e) | 0 | 0 | 0,1913(1) |

^{a)} Literaturdaten aus [5].

Tab. 18: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter (U_{ij} in pm²) für die Fluoridsulfide $M_3F_4S_2$ (M = Sm, Eu, Yb)

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Sm₃F₄S₂ | | | | | | |
| Sm1 | 157(4) | U_{11} | 218(6) | 0 | 0 | 0 |
| Sm2 | 160(4) | U_{11} | 180(5) | 0 | 0 | 0 |
| F | 268(47) | 358(52) | 265(36) | 0 | 0 | 0 |
| S | 175(12) | U_{11} | 133(15) | 0 | 0 | 0 |
| Eu₃F₄S₂ | | | | | | |
| Eu1 | 84(3) | U_{11} | 101(4) | 0 | 0 | 0 |
| Eu2 | 97(3) | U_{11} | 92(4) | 0 | 0 | 0 |
| F | 162(30) | 239(34) | 188(24) | 0 | 0 | 0 |
| S | 126(9) | U_{11} | 150(13) | 0 | 0 | 0 |

Tab. 18: (Fortsetzung)

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Yb₃F₄S₂ ^{a)} | | | | | | |
| Yb1 | 140(2) | U ₁₁ | 143(3) | 0 | 0 | 0 |
| Yb2 | 153(2) | U ₁₁ | 105(2) | 0 | 0 | 0 |
| F | 241(30) | 368(35) | 328(33) | 0 | 0 | 0 |
| S | 164(7) | U ₁₁ | 92(9) | 0 | 0 | 0 |

^{a)} Literaturdaten aus [5].

Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) und Winkel (∠/grad) für die

Tab. 19: gemischtvalenten Fluoridsulfide M₃F₄S₂ (M = Sm, Eu, Yb)

| Abstände | | M = Sm d / pm | M = Eu d / pm | M = Yb ^{a)} d / pm |
|---------------|------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------------|
| M1 – F | (8×) | 255,8 | 254,5 | 244,2 |
| M2 – F | (4×) | 253,8 | 252,3 | 243,8 |
| M1 – S | (2×) | 370,2 | 365,4 | 360,4 |
| M2 – S | (4×) | 293,2 | 288,3 | 278,5 |
| M2 – S' | (1×) | 289,1 | 288,0 | 281,2 |
| M1 – M1 | (4×) | 405,5 | 400,3 | 384,6 |
| M2 – M2 | (4×) | 405,5 | 400,3 | 384,6 |
| M1 – M2 | (8×) | 421,4 | 420,4 | 405,3 |
| Winkel | | ∠ / grad | ∠ / grad | ∠ / grad |
| M1 – F – M1 | (1×) | 104,8 | 103,7 | 103,9 |
| M1 – F – M2 | (4×) | 111,5 | 112,1 | 112,3 |
| M2 – F – M2 | (1×) | 106,0 | 105,0 | 104,1 |
| M2 – S – M2 | (4×) | 87,5 | 87,9 | 87,3 |
| M2 – S – M2' | (4×) | 102,1 | 100,9 | 102,7 |
| M2 – S – M2'' | (2×) | 155,8 | 158,2 | 155,1 |

^{a)} Literaturdaten aus [5].

Tab. 20: Motive der gegenseitigen Zuordnung in der M₃F₄S₂-Struktur

| | F | S | CN |
|----|-------|---------------|-------|
| M1 | 8 / 2 | 0 + 2 / 0 + 1 | 8 + 2 |
| M2 | 4 / 2 | 5 / 5 | 9 |
| CN | 4 | 5 + 1 | |

3.2 Oxidfluoridsulfide der Selten-Erd-Elemente

3.2.1 Vorbemerkungen

Das erste Oxidfluoridsulfid der Selten-Erd-Metalle mit der Zusammensetzung $\text{Dy}_3\text{OF}_5\text{S}$ [30] wurde als Nebenprodukt bei der Synthese von Dysprosiumfluoridsulfid DyFS (A-Typ) erhalten und durch eine Einkristallröntgenstrukturuntersuchung charakterisiert. Die Kontamination der zur Synthese von DyFS präparierten Probe durch Sauerstoff ließ sich nachträglich einerseits auf an der Oberfläche oxidiertes Dysprosium oder andererseits auf mit Oxidfluorid (DyOF) verunreinigtes Dysprosiumtrifluorid (DyF_3) zurückführen. Die erhaltenen stäbchen- bis nadelförmigen Kristalle sind transparent und farblos, und lassen so den Schluss zu, dass Dysprosium als rein dreiwertiges Kation vorliegt. Die durch die Strukturlösung und die Wahl der Elementarzelle vorgegebene Zahl der Kationen-Lagen in der Elementarzelle erzwingt zum Erreichen der Ladungsneutralität die Einlagerung von Sauerstoff in Form von Oxid-Anionen. Hierzu stehen zwei Leichtanionenlagen, die sich in ihrer Koordinationszahl und in ihrer näheren Umgebung stark unterscheiden, zur Diskussion. Eine Leichtanionenposition ist dreifach und nahezu planar von Dy^{3+} koordiniert und kleidet die Innenwand eines hexagonalen Kanals aus, die andere Teilchenlage stellt eine tetraedrisch koordinierte Leichtanionenposition dar. Der Vergleich der Koordinationen von O^{2-} und F^- in strukturell bekannten Verbindungen, wie zum Beispiel in $\text{M}_2\text{OF}_2\text{Se}$ [6] legt nahe, dass die trigonal koordinierte Teilchenlage ausschließlich von F^- und die tetraedrisch von Selten-Erd(III)-Kationen umgebene durch O^{2-} und F^- im Verhältnis 1 : 2 besetzt ist. Dies ermöglicht erst die Ausbildung des unten beschriebenen Strukturtyps für die Oxidfluoridsulfide $\text{M}_3\text{OF}_5\text{S}$ durch Gewährleistung der Ladungsneutralität. Angeregt von dieser Beobachtung und dem zunächst zufälligen Auftreten weiterer isostruktureller Verbindungen vom Typ $\text{M}_3\text{OF}_5\text{S}$ ($\text{M} = \text{Sm}$ und Ho) war die gezielte Untersuchung des Systems Sauerstoff (O), Fluor (F) und Schwefel (S) in Verbindung mit einem Selten-Erd-Metall (M) motiviert. Bei der gezielten Suche innerhalb der gewählten Systeme ließen sich neben weiteren Verbindungen mit der Summenformel $\text{M}_3\text{OF}_5\text{S}$ auch zwei neue Formel- und Strukturtypen von Selten-Erd(III)-Oxidfluoridsulfiden mit anderen Zusammensetzungen ($\text{M}_6\text{O}_2\text{F}_8\text{S}_3$ und $\text{M}_3\text{OF}_3\text{S}_2$) erhalten. In Abhängigkeit vom

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

3.2.2 Hexagonale Selten-Erd(III)-Oxidfluoridsulfide

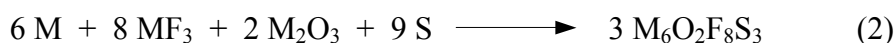
$M_6O_2F_8S_3$ und M_3OF_5S

3.2.2.1 Vorbemerkungen

Wie in dem vorangehenden Abschnitt beschrieben, stehen sich die beiden hexagonalen Serien von Oxidfluoridsulfiden der Zusammensetzungen $M_6O_2F_8S_3$ ($M = La - Nd, Sm$) und M_3OF_5S ($M = Nd, Sm, Gd - Ho$) sowohl in ihrer Synthese als auch in ihren Kristallstrukturen sehr nahe. Daher werden im Folgenden die Synthesebedingungen und die Strukturbeschreibungen für die Verbindungen mit den Zusammensetzungen $M_6O_2F_8S_3$ und M_3OF_5S jeweils gemeinsam vorgestellt und miteinander verglichen.

3.2.2.2 Synthese der Selten-Erd(III)-Oxidfluoridsulfide $M_6O_2F_8S_3$ **(M = La – Nd, Sm) und M_3OF_5S (M = Nd, Sm, Gd – Ho)**

Sowohl die Selten-Erd-Verbindungen mit der Zusammensetzung $M_6O_2F_8S_3$ (M = La – Nd, Sm) als auch jene vom Formeltyp M_3OF_5S (M = Nd, Sm, Gd – Ho) lassen sich durch Umsetzung des entsprechenden Selten-Erd-Metalls (M) mit Selten-Erd-Trifluorid (MF_3), Selten-Erd-Sesquioxid (M_2O_3) und Schwefel (S) innerhalb von sieben Tagen bei 850°C aus einer Natriumchloridschmelze erhalten (Gleichungen (2) und (3)).



Ausnahmen bilden die drei Oxidfluoridsulfide $Ce_6O_2F_8S_3$, $Pr_6O_2F_8S_3$ und Tb_3OF_5S , deren entsprechende Selten-Erd-Sesquioxide (M_2O_3) durch die kommerziell zu erhaltenden Oxide CeO_2 , Pr_6O_{11} und Tb_4O_7 ersetzt werden und dann unter Anpassung der stöchiometrischen Koeffizienten formal über eine *in-situ*-Synproportionierung mit dem Metall zu den gewünschten Sesquioxiden (M_2O_3) als Edukten reagieren. Als Reaktionsbehälter eignen sich erneut evakuierte, gasdicht verschweißte und mit Kieselglas ummantelte Tantal- bzw. Niobampullen am besten. Nach dem Abkühlen der Ampullen lassen sich die luft- und wasserstabilen Verbindungen durch Waschen mit Wasser vom anhaftenden Flussmittel befreien. Die erhaltenen fast farblosen, hochkristallinen Produkte zeigen einen stäbchenförmigen bis nadeligen Habitus. Bei Versuchen mit unterschiedlichen Flussmitteln (LiCl, NaCl, CsCl, NH_4F) wurden ebenfalls die oben genannten Verbindungen erhalten, so dass ein Einbau von Alkalimetallkationen ausgeschlossen werden kann. Die ausgewählten Kristalle geeigneter Qualität wurden auf dem IPDS-Diffraktometer vermessen, die gesammelten Daten und die Ergebnisse der Strukturbestimmungen sind in den Tabellen unter Punkt 3.2.2.4 für die Verbindungen der Summenformel $M_6O_2F_8S_3$ (M = La – Nd, Sm) und in den Tabellen unter Punkt 3.2.2.5 für die Verbindungen mit der Zusammensetzung M_3OF_5S (M = Nd, Sm, Gd – Ho) zusammengefasst.

3.2.2.3 Kristallstrukturen der Oxidfluoridsulfide $M_6O_2F_8S_3$ ($M = La - Nd, Sm$) und M_3OF_5S ($M = Nd, Sm, Gd - Ho$)

Beide Kristallstrukturen lassen sich in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/m$ (Nr. 176) beschreiben und zeigen zueinander eine sehr enge strukturelle Verwandtschaft (Abb. 39). Der Vergleich der Koordinationspolyeder von $M_6O_2F_8S_3$ -Vertretern mit denen von M_3OF_5S -Repräsentanten spiegelt dies unmittelbar wider. M_3OF_5S entsteht aus $M_6O_2F_8S_3$ indem formal lediglich eine durch Fluor (F2) einfach überkappte Kationenlage (M2) und die spezielle Lage ($2h$) von Fluor selbst (F2 in $1/3 \ 2/3 \ 1/4$) wegfallen. Gemeinsam sind beiden Kristallstrukturen die in nahezu gleicher Weise koordinierten Kationen M1 (in $M_6O_2F_8S_3$) bzw. M (in M_3OF_5S), welche eine trigonal-prismatische Koordination aufweisen, deren Prismenkanten durch zwei Schwefelatome, zwei Fluoratome und durch zwei Teilchenpositionen, die im Verhältnis 2 : 1 durch Fluor und Sauerstoff besetzt sind, gebildet werden (Abb. 42 und 43). Über den Prismenrechtecksflächen werden drei weitere Leichtanionen in die Koordinationssphäre des Kations aufgenommen und diese daher mit insgesamt neun anionischen Teilchen komplettiert. Die im Formeltyp $M_6O_2F_8S_3$ zusätzlich vorhandene Teilchenposition M2 besitzt eine mit Fluoratomen überkappte, quadratisch-antiprismatische Koordination, deren Grundfläche aus vier Leichtanionen aufgebaut ist, welche im Verhältnis 1 : 2 mit Oxid- bzw. Fluoridionen besetzt sind, und deren Deckfläche vier Sulfidionen bilden. Das im Formeltyp M_3OF_5S auf der speziellen Lage ($2c$) befindliche S^{2-} -Anion besetzt in der $M_6O_2F_8S_3$ -Struktur allerdings nicht mehr die dreizählige Drehachse, sondern nimmt eine $6h$ -Lage ($x/a, y/b, 1/4$) ein. Dies führt im Formeltyp $M_6O_2F_8S_3$ zu einer Verdreifachung des Strukturmotivs dreiecksflächenverknüpfter, S^{2-} -zentrierter, trigonaler M^{3+} -Prismen, wobei jeweils drei Prismenstränge über Prismenkanten erneut zu trigonalen Prismensträngen verknüpft sind (Abb. 41, *oben*). Die in den Selten-Erd(III)-Oxidfluoridsulfiden M_3OF_5S durch M^{3+} und S^{2-} aufgebaute Teilstruktur (Abb. 41, *unten*) ist nach Art einer *anti*- UCl_3 -Struktur [45] angeordnet, wobei durch die deutliche Aufweitung der hexagonalen Ebene (z. B. Dy_3OF_5S : $a = 942,6$ pm, $c = 368,1$ pm, $c/a = 0,391$, $V_m = 85,29$ cm³/mol; zum Vergleich: HT- $TbCl_3$ [46]: $a = 737,6$ pm, $c = 405,7$ pm, $c/a = 0,550$, $V_m = 57,57$ cm³/mol, jeweils $Z = 2$) die Koordinationsverhältnisse nicht mehr gemäß $UCl_{9/3}$, sondern gemäß $SM_{6/2}$ beschrieben werden müssen. Die S^{2-} -Anionen sind in Form eines trigonalen Prismas von sechs M^{3+} umgeben und M^{3+} weist seinerseits nur noch CN = 2 (entsprechend einer $S^{2-}-S^{2-}$ -Kante

des dreifach überkappten trigonalen Prismas aus Anionen um M^{3+}) gegenüber S^{2-} auf. In den Verbindungen mit der Zusammensetzung $M_6O_2F_8S_3$ befinden sich die Sulfidionen zwar immer noch in trigonal-prismatischer Form von Selten-Erd-Kationen umgeben, es liegen jedoch keine separaten Einzelstränge mehr vor, sondern über Prismenkanten verbrückte Dreifachstränge, die einen Beitrag zur Aufweitung der Kristallstruktur in den Verbindungen vom Typ $M_6O_2F_8S_3$ bewirken. Ein Vergleich der molaren Volumina beider Zusammensetzungen $Nd_6O_2F_8S_3$ ($Z = 2$, $V_m = 184,95 \text{ cm}^3/\text{mol}$) und " $Nd_6O_2F_{10}S_2$ " $\equiv 2 \times Nd_3OF_5S$ ($Z = 4$, $V_m = 182,12 \text{ cm}^3/\text{mol}$) unter formalem Austausch von $2 F^-$ gegen $1 S^{2-}$ pro Formeleinheit deutet auf eine nahezu volumenneutrale Realisierung beider Kristallstrukturtypen hin. Noch deutlicher wird dies bei den analogen Samarium-Verbindungen ($Sm_6O_2F_8S_3$: $V_m = 178,72 \text{ cm}^3/\text{mol}$; $2 \times Sm_3OF_5S$: $V_m = 178,12 \text{ cm}^3/\text{mol}$), die nahezu identische molare Volumina aufweisen. Die beschriebenen dreiecksflächenkondensierten Prismenstränge aus Selten-Erd-Kationen und Schwefel sind ihrerseits von kantenverknüpften, leichtanionenzentrierten Selten-Erd(III)-Kationen-Tetraeder-Einfachsträngen ((F2/O) im Formeltyp M_3OF_5S) bzw. von Doppelsträngen ((F3/O) und (F4/O) im Formeltyp $M_6O_2F_8S_3$) umgeben (vgl. Abb. 42 und 43). Aufgrund der Farblosigkeit bzw. der geringen Eigenfarbe der entsprechenden Selten-Erd(III)-Kationen und der Transparenz der Kristalle muss angenommen werden, dass zum Ladungsausgleich der beschriebenen $[(M^{3+})_3(S^{2-})]^{7-}$ -Teilstruktur ein O^{2-} - und fünf F^- -Anionen bzw. für die $[(M^{3+})_6(S^{2-})_3F]^-$ -Teilstruktur ein O^{2-} - und sieben F^- -Anionen pro Formeleinheit benötigt werden. Hieraus ergeben sich mehrerer Möglichkeiten die zur Verfügung stehenden Leichtanionen-Positionen zu besetzen. Die Betrachtung der Koordinationszahlen zeigt, dass in $M_3OF_5S_2$ F1 trigonal von M^{3+} -Kationen sowie F1 und F2 in den Verbindungen vom Formeltyp $M_6O_2F_8S_3$ umgeben sind. Die intuitive Entscheidung für eine Gemischtbesetzung fällt deshalb auf die vierfach koordinierten Teilchenpositionen ($M_3OF_5S_2$: F2/O bzw. $M_6O_2F_8S_3$: F3/O und F4/O), welche nach allen Erkenntnissen der Strukturchemie von Selten-Erd(III)-Oxidfluoriden eine günstigere Teilsubstitution durch O^{2-} erlauben. Exemplarisch durchgeführte Berechnungen der Madelunganteile der Gitterenergien (nach Hoppe: MAPLE [27, 28]) für die Dysprosium-Verbindung Dy_3OF_5S bevorzugen mit 4360 kcal/mol das Model mit sämtlichem Sauerstoff (als O^{2-}) auf der F2-Position, während mit O^{2-} auf der F1-Position nur 4240 kcal/mol und auch mit dem vollstatistischen

Modell (O^{2-} hälftig auf die F1- und F2-Positionen verteilt) lediglich 4293 kcal/mol erzielt werden. Ferner lässt sich zeigen, dass selbst die spekulative Annahme einer geordneten alternierenden Besetzung von F^- und O^{2-} auf der F2-Position mit der Abfolge $\dots F^- F^- O^{2-} F^- F^- O^{2-} F^- F^- \dots$ innerhalb eines Tetraederstrangs nicht die Ausordnung von $F^- / F^- / O^{2-}$ in der hexagonalen Gesamtstruktur mit der Raumgruppe $P6_3/m$ mit isomorpher *i7-* bzw. *i13-*Zelle erzwingt, da die einzelnen Stränge entlang [001] im Sinne einer trigonal-R-zentrierten Struktur auch gegeneinander verschoben ausordnen können. Zu bemerken ist, dass für keines der Beispiele der Röntgenbeugungsdatenbestand jedoch irgendwelche Evidenzen aufzeigt. Die angestellten Überlegungen lassen sich auch auf die hexagonalen Selten-Erd(III)-Oxidfluoridsulfide mit der Zusammensetzung $M_6O_2F_8S_3$ übertragen, erlauben aber auch hier die keine eindeutige Zuordnung der Leichtanionen aufgrund des Röntgenbeugungsdatenbestands. Zu bemerken ist allerdings, dass exemplarisch an $Ce_6O_2F_8S_3$ durchgeführte Berechnungen der Madelunganteile der Gitterenergien (nach Hoppe: MAPLE [27, 28]) ein Modell mit sämtlichem Sauerstoff (als O^{2-}) auf der F4/O-Position mit 8506 kcal/mol leicht favorisieren, da mit O^{2-} auf der F3/O- und auf der F4/O-Position (jeweils $O : F = 1 : 2$) mit 8439 kcal/mol ein etwas geringerer Wert erzielt wird. Dies begründet auch die Entscheidung für die Zuordnung des Sauerstoffgehaltes auf die F4/O-Position bei der durchgeführten Kristallstrukturverfeinerung. Der Versuch des freien, aber gekoppelten Verfeinerns von O^{2-} und F^- auf der F3/O- und F4/O-Position ergab tatsächlich einen höheren O^{2-} Gehalt auf der F4/O ($O : F \approx 3 : 2$) gegenüber jenem auf der F3/O-Position ($O : F < 1 : 4$), allerdings wird dadurch weder die Stöchiometrie ($Ce_6O_2F_8S_3$) widerspiegelt, noch eine signifikante Verbesserung der R-Werte ein. Ein weiteres typisches Teilstrukturmotiv in beiden Strukturtypen bilden die von M^{3+} trigonal-aplanar koordinierten $(F1)^-$ -Anionen, welche hexagonale Kanäle entlang [001] aufbauen (vgl. Abb. 39), die den Ursprungspositionen $2b$ ($0, 0, 0$ und $0, 0, \frac{1}{2}$; Lagesymmetrie: $\bar{3}$) eine trigonal-antiprismatische Koordination verleihen (vgl. Abb. 45). Damit scheint sich durch die Gegenwart von NaCl als Flussmittel bei den Synthesen die Möglichkeit zum Einbau von Na^+ -Kationen zu eröffnen, zumal auch die *quasi*-oktaedrische Koordinationsgeometrie und der vergleichbare Natrium-Fluor-Abstand in NaF (231 pm, $6\times$) [47] dies zwanglos zulassen würden. Die höchste Restelektronendichte findet sich nach den Strukturverfeinerungen zwar bei allen untersuchten Verbindungen tatsächlich im Ursprung, ist jedoch mit

durchschnittlich $2 \cdot 10^{-6} \text{ e}^-/\text{pm}^3$ viel zu gering, um auf eine Besetzung mit Na^+ schließen zu lassen, obwohl die Natrium-Einlagerung unter Erhalt der Raumgruppensymmetrie aufgrund der sehr kurzen c-Achsen sowieso nur durch Halbbesetzung erfolgen könnte, um zu kurze Na^+-Na^+ -Abstände ($d = c/2 \approx 195 \text{ pm}$ in $\text{M}_6\text{O}_2\text{F}_8\text{S}_3$ bzw. 185 pm in $\text{M}_3\text{OF}_5\text{S}$) zu vermeiden. Abbildung 35 zeigt den formalen Verlauf der F^--Na^+ -Abstände, der wie bei den in den Abbildungen 36 und 37 aufgetragenen Gitterkonstanten den mit der Lanthaniden-Kontraktion erklärbaren Gang in Abhängigkeit des entsprechenden M^{3+} -Kations aufweist. Obwohl die Elektronenstrahlmikrosonden-Untersuchungen keinerlei Zweifel an der Na^+ -Freiheit der untersuchten hexagonalen Selten-Erd(III)-Oxidfluoridsulfide zulassen, erscheint die Möglichkeit einer chemischen Modifizierung zu natriumhaltigen, sauerstoffreicheren Verbindungen (z. B. $\text{NaM}_3\text{O}_2\text{F}_4\text{S}$ oder $\text{NaM}_6\text{O}_3\text{F}_7\text{S}_3$ indes nicht völlig ausgeschlossen, wie die zahlreichen Beispiele strukturverwandter Auffüllungsvarianten mit UCl_3 -analoger Topologie (z. B. NaU_2Cl_6 [48] selbst, $\text{K}_{0,6}\text{Ti}_6\text{S}_8$ [49] im aufgefüllten Nb_3S_4 -Typ [50] und $\text{NaPr}_6\text{Cl}_{12}[\text{SiO}_4][\text{PO}_4]$ [51] im aufgefüllten $\text{Ce}_3\text{Cl}_6[\text{PO}_4]$ -Typ [52]) demonstrieren mögen. Eine genauere Betrachtung von Kationen-Abständen in der Koordinationssphäre der Sulfid-Teilchen bestätigt dies. Hierzu lassen sich die Abstände von Kationen der Sorte M2 in $\text{M}_6\text{O}_2\text{F}_8\text{S}_3$, welche auf den verbrückenden Prismenkanten liegen mit den Kationen-Abständen in $\text{M}_3\text{OF}_5\text{S}$, welche die Prismen aufbauen, vergleichen. Es ist zu erkennen, dass die Kristallstruktur dem wachsenden Raumbedarf, hervorgerufen durch die größer werdenden Selten-Erd-Kationen mit fallender Ordnungszahl, durch die beobachtbare Aufweitung der ausgewählten $\text{M}^{3+}-\text{M}^{3+}$ -Abstände in den $[\text{SM}_6]$ -Prismen Rechnung trägt. Ebenfalls beiden Strukturen sind die hexagonalen, kanalartigen Strukturelemente gemeinsam, die inwändig mit Fluoridionen ($\text{F}1$) ausgekleidet sind, welche sich auf trigonal koordinierten Positionen befinden. Die Dimensionen dieser Kanäle sollen hier anhand von Abständen zweier gegenüberliegender, um $\frac{1}{2}$ in c-Richtung versetzter Fluorid-Teilchen diskutiert werden. Die F^--F^- -Abstände liegen in den Verbindungen mit der Zusammensetzung $\text{M}_6\text{O}_2\text{F}_8\text{S}_3$ zwischen 490 pm ($\text{M} = \text{Ce}$) und 485 pm ($\text{M} = \text{Sm}$) und in den Verbindungen mit der Zusammensetzung $\text{M}_3\text{OF}_5\text{S}$ zwischen 487 pm ($\text{M} = \text{Nd}$) und 468 pm ($\text{M} = \text{Ho}$) und lassen, wie die Gitterkonstanten selbst, den Trend in der Lanthaniden-Kontraktion erkennen. Zwischen den hexagonalen Kanälen in den Strukturen mit dem Formeltyp $\text{M}_3\text{OF}_5\text{S}$ besitzen die Leichtanionen $\text{F}2/\text{O}$ in Form von Strängen kantenverknüpfter

[(F₂/O)M₄]-Tetraeder verknüpfenden Charakter. Im Gegensatz hierzu liegen in den hexagonalen Verbindungen M₆O₂F₈S₃ (M = La – Nd, Sm) unter Einbau einer weiteren Leichanionen-Lage durch F₃/O bzw. F₄/O zentrierte M₄-Tetraeder als eindimensional unendliche Viererketten vor, welche ebenfalls verbrückend wirken und hier die größeren, aus jeweils drei trigonalen S²⁻-M³⁺-Prismensträngen gebildeten Einheiten umschließen.

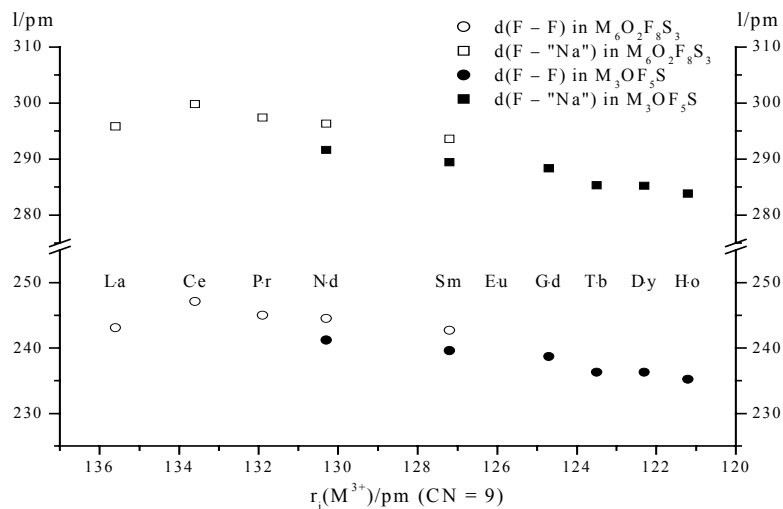


Abb. 35: Vergleichende Auftragung von Anion-Anion-Abständen ($d(F-F)$ in pm) sowie solchen ($F-'Na'$) von F^- zum leeren Oktaederzentrum des Kanals entlang [001] für die Oxidfluoridsulfide der Formeltypen $M_6O_2F_8S_3$ (M = La – Nd, Sm) und M_3OF_5S (M = Nd, Sm, Gd – Ho) gegen die Ionenradien (r_i/pm) [32] der M^{3+} -Kationen (CN = 9)

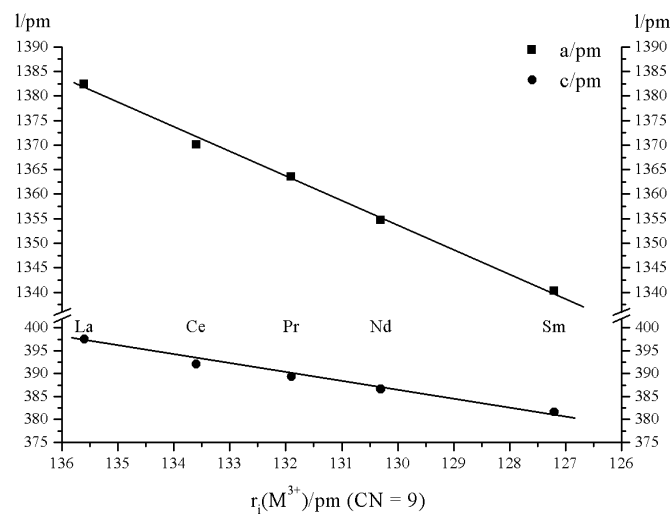


Abb. 36: Vergleichende Auftragung der Gitterkonstanten (a/pm und c/pm) für die Oxidfluoridsulfide vom Formeltyp $M_6O_2F_8S_3$ (M = La – Nd, Sm) gegen die Ionenradien (r_i/pm) [32] der M^{3+} -Kationen (CN = 9)

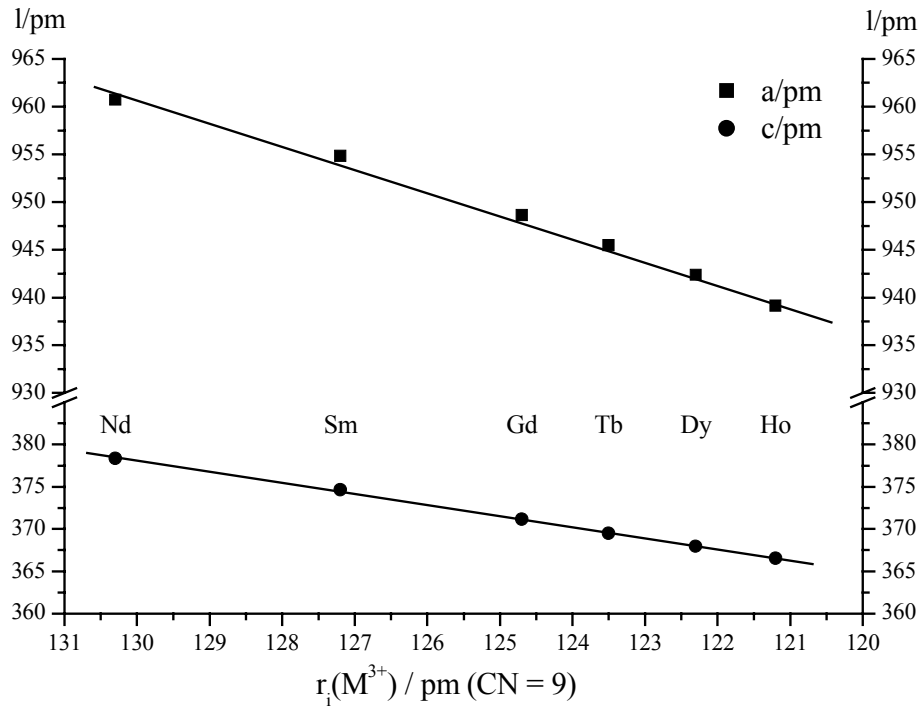


Abb. 37: Vergleichende Auftragung der Gitterkonstanten (a /pm und c /pm) für die Oxidfluoridsulfide vom Formeltyp M_3OF_5S ($M = Nd, Sm, Gd - Ho$) gegen die Ionenradien (r_i /pm) [32] der M^{3+} -Kationen (CN = 9)

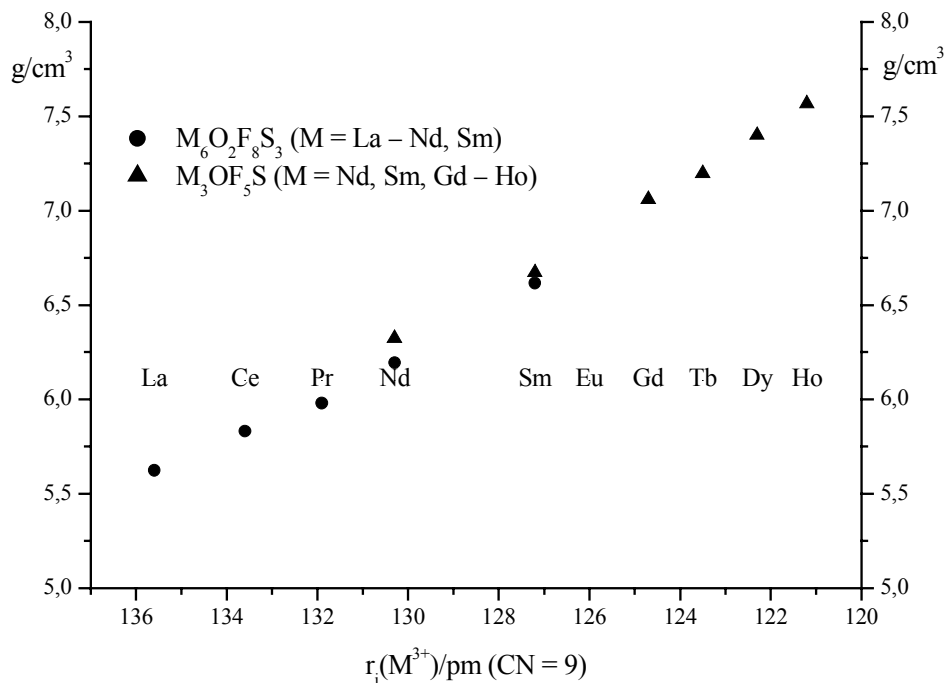


Abb. 38: Vergleichende Auftragung der berechneten Dichten (D_x /g cm⁻³) für die Oxidfluoridsulfide $M_6O_2F_8S_3$ und M_3OF_5S gegen die Ionenradien (r_i /pm) [32] der M^{3+} -Kationen (CN = 9)

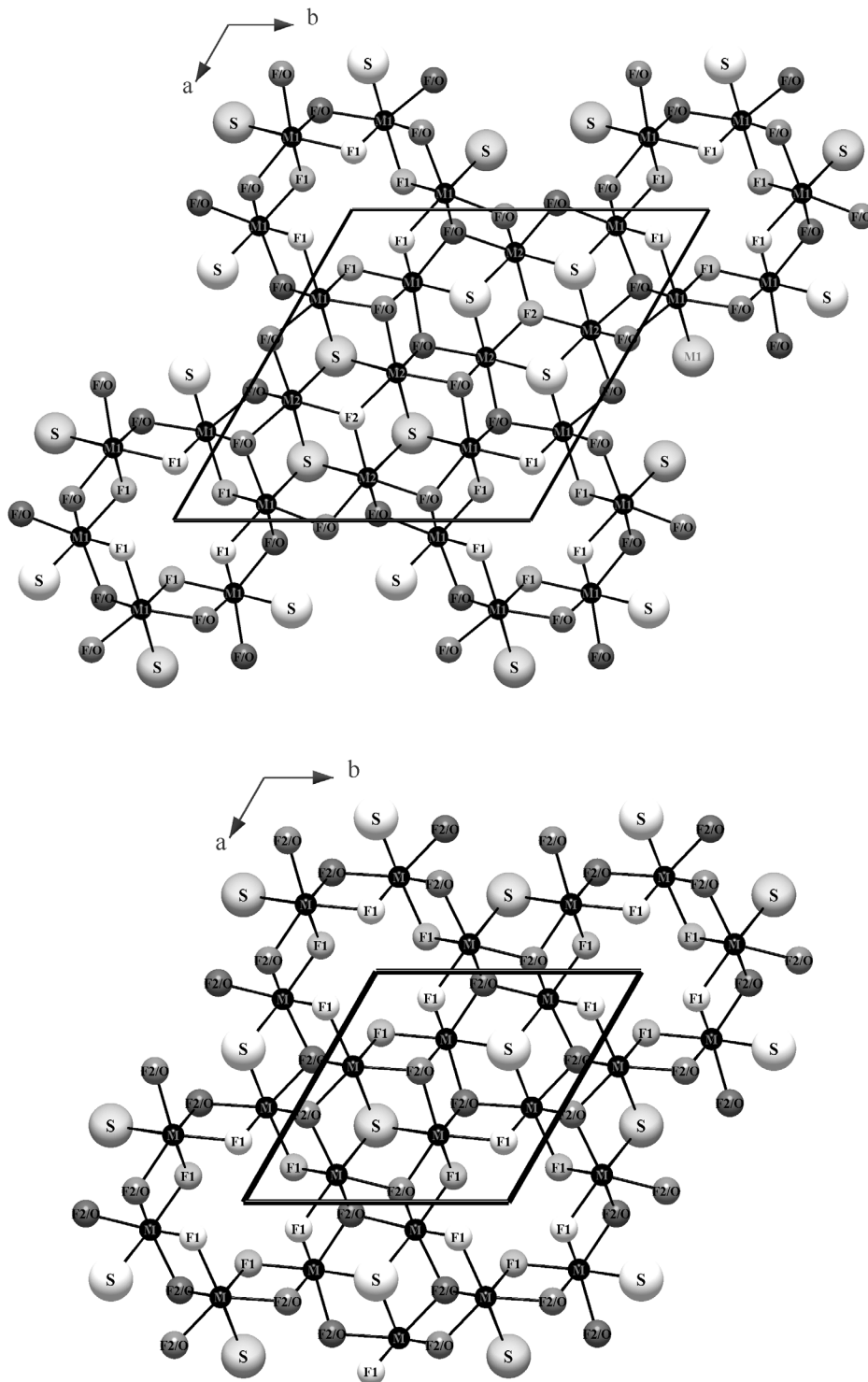


Abb. 39: Blick auf die Projektionen der Elementarzellen der Oxidfluoridsulfide $M_6O_2F_8S_3$ (*oben*) und M_3OF_5S (*unten*) auf (001); die Teilchen in $z/c = 1/4$ und $z/c = 3/4$ unterscheiden sich in ihren Graustufen

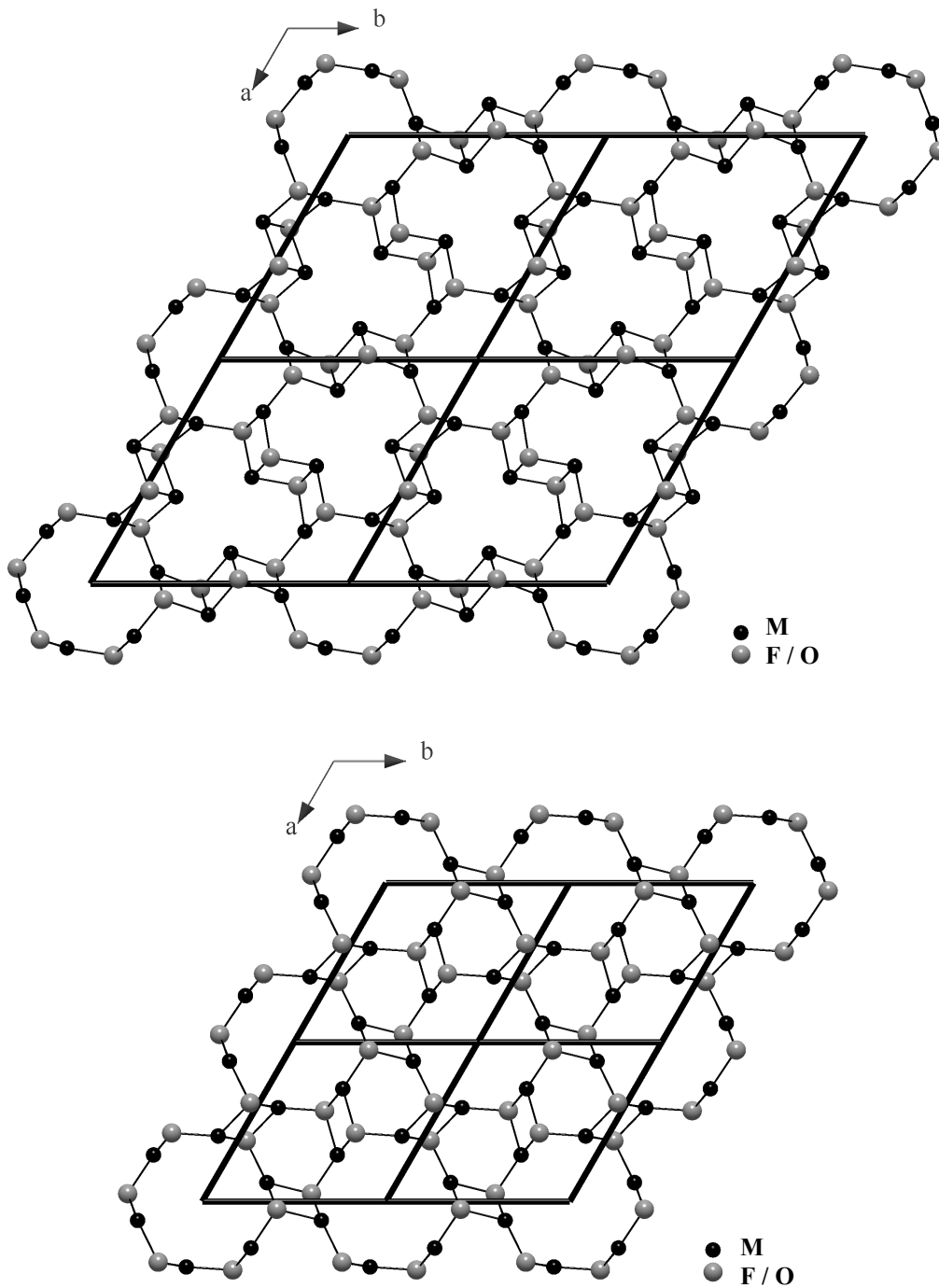


Abb. 40: Projektion von jeweils vier Elementarzellen der Oxidfluoridsulfide $M_6O_2F_8S_3$ (*oben*) und M_3OF_5S (*unten*) auf (001); es sind nur die gemischten Fluor-Sauerstoff-Lagen und die Selten-Erd-Kationen eingezeichnet

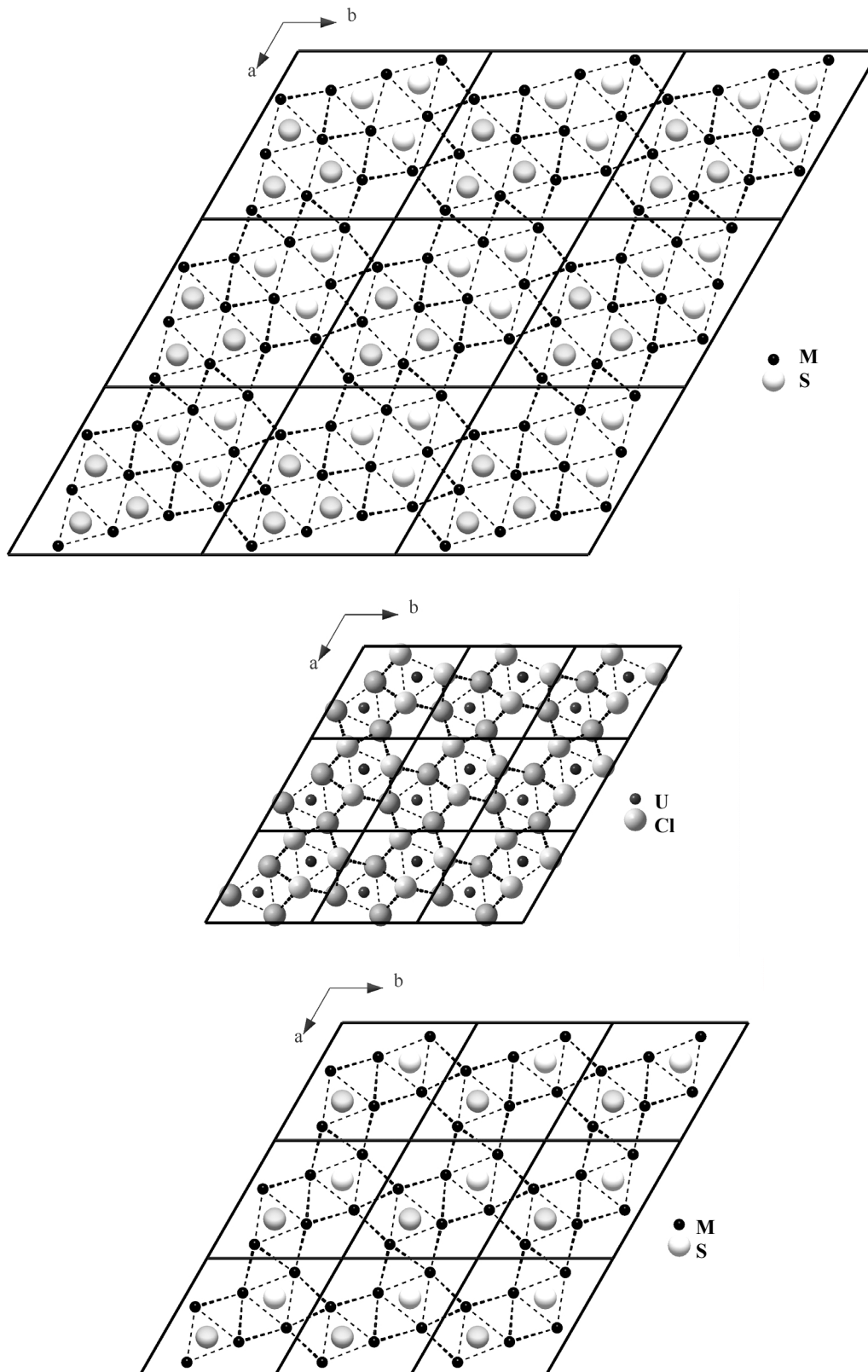


Abb. 41: Vergleich von Strukturmotiven der Oxidfluoridsulfide $M_6O_2F_8S_3$ (*oben*) und M_3OF_5S (*unten*) mit dem UCl_3 -Strukturtyp (*Mitte*); nur M und S bzw. U und Cl sind abgebildet

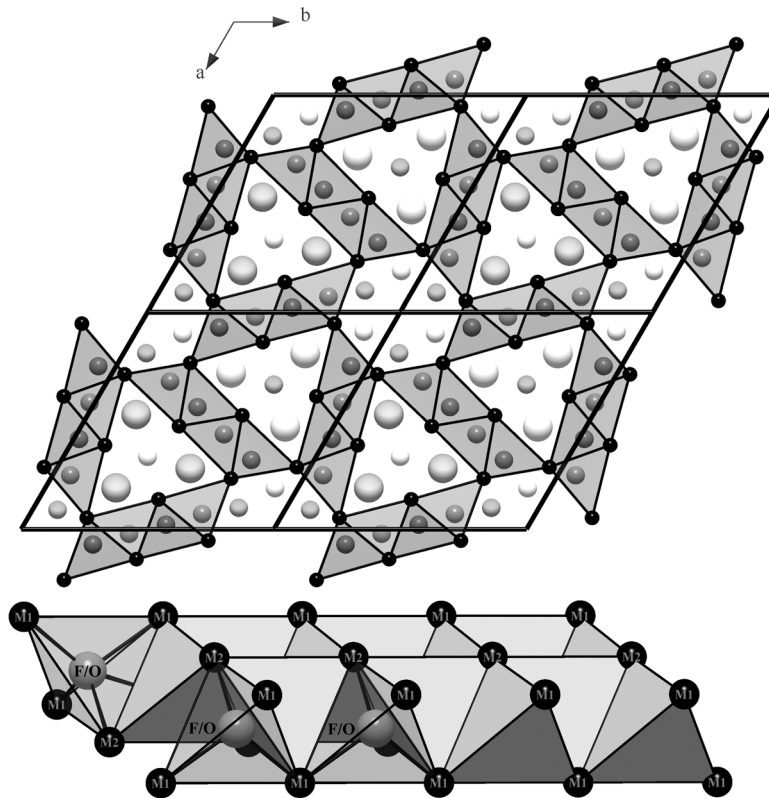


Abb. 42: $M_6O_2F_8S_3$: Durch Fluor bzw. Sauerstoff zentrierte Selten-Erd-Kationen-Tetraeder sind längs [001] über Kanten zu einem eindimensionalen Band (*unten*) verknüpft

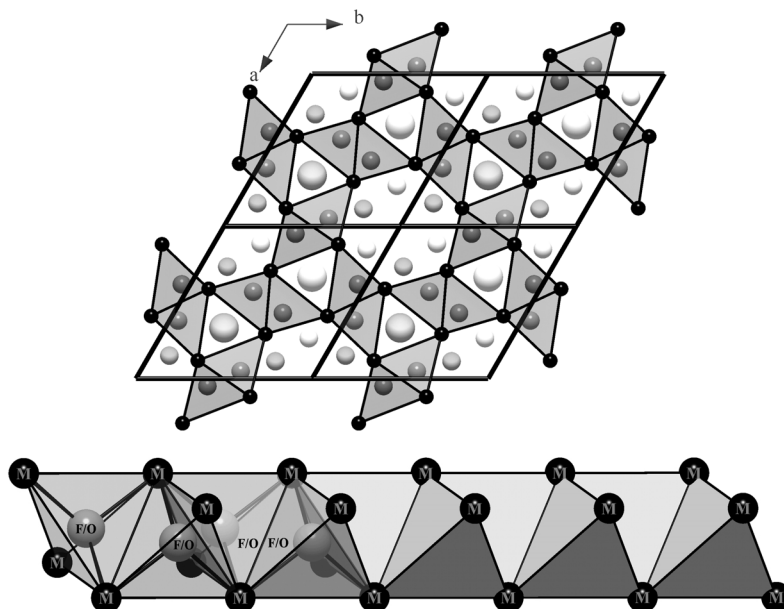


Abb. 43: M_3OF_5S : Durch Fluor bzw. Sauerstoff zentrierte Selten-Erd-Kationen-Tetraeder sind längs [001] über Kanten zu einer eindimensionalen Kette (*unten*) verknüpft

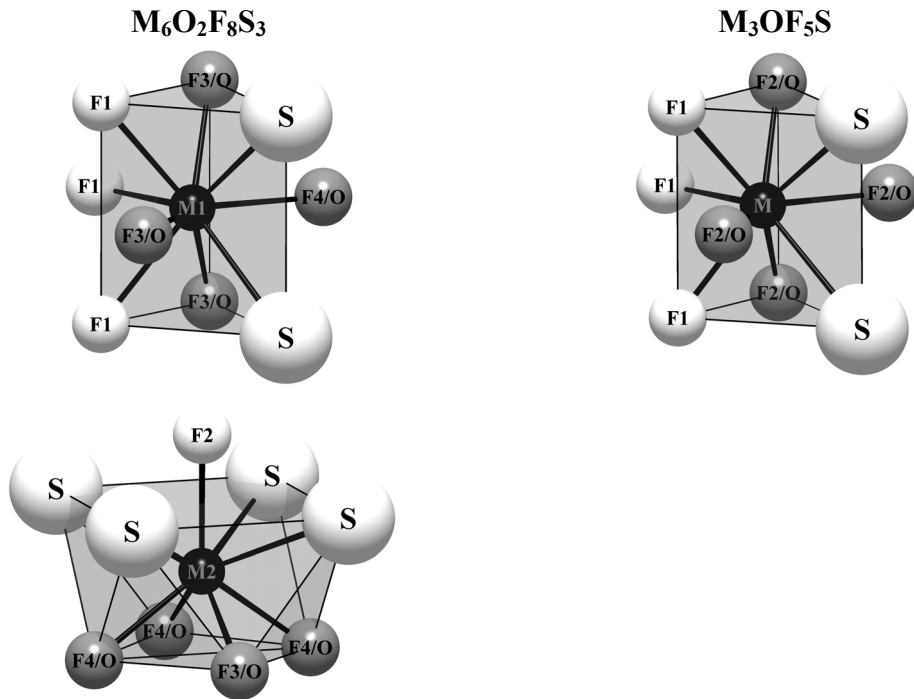


Abb. 44: Vergleich der Kationenkoordinationspolyeder in den beiden Oxidfluorid-sulfiden $M_6O_2F_8S_3$ (links) und M_3OF_5S (rechts)

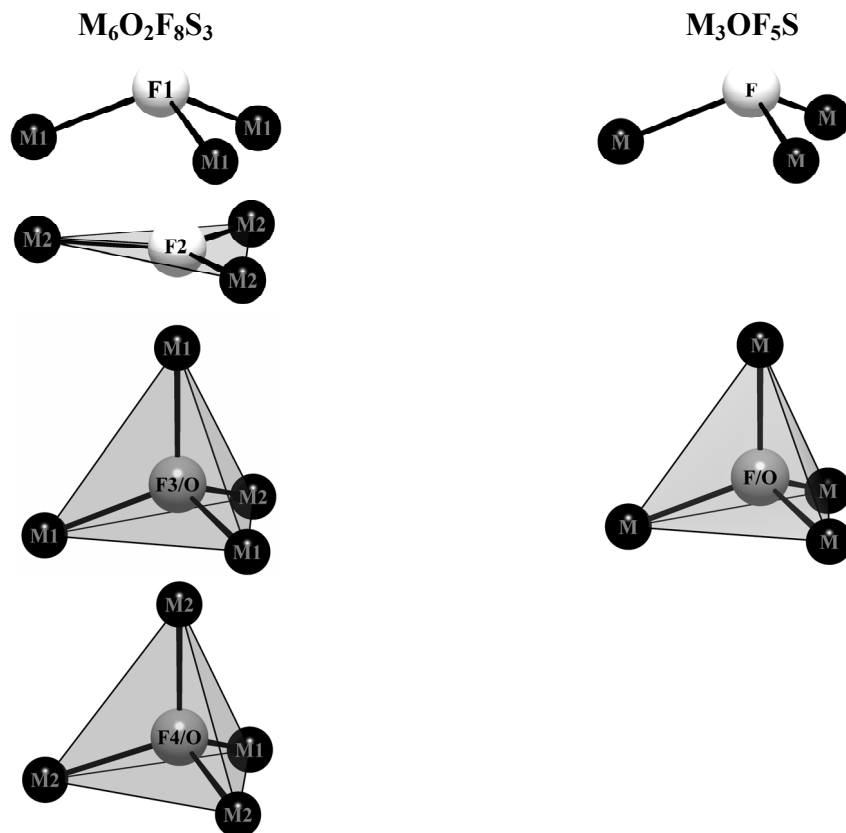


Abb. 45: Vergleich der Anionenkoordinationspolyeder in den beiden Oxidfluorid-sulfiden $M_6O_2F_8S_3$ (links) und M_3OF_5S (rechts)

3.2.2.4 Strukturdaten für die Oxidfluoridsulfide $M_6O_2F_8S_3$

(M = La – Nd, Sm)

Tab. 21: Kristallographische Daten für die Oxidfluoridsulfide $M_6O_2F_8S_3$ (M = La – Nd, Sm; hexagonal, $P6_3/m$ (Nr. 176), $Z = 2$) und deren Bestimmung

| M | Gitterkonstanten ^{a)} | | | molares Volumen ^{a)} | berechnete Dichte ^{a)} |
|----|--------------------------------|-----------|--------|------------------------------------|---------------------------------|
| | a/pm | c/pm | c/a | $V_m/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ | $D_x/\text{g cm}^{-3}$ |
| La | 1382,34(9) | 397,51(2) | 0,2876 | 198,072 | 5,622 |
| Ce | 1370,97(9) | 392,19(2) | 0,2861 | 192,219 | 5,831 |
| Pr | 1363,56(9) | 389,28(2) | 0,2855 | 188,736 | 5,964 |
| Nd | 1354,78(9) | 386,43(2) | 0,2852 | 184,950 | 6,194 |
| Sm | 1340,23(8) | 381,57(2) | 0,2847 | 178,722 | 6,615 |

Messparameter^{b)}

| M | Messbereich | | | Messgrenze | F(000) | Absorptions- koeffizient | Extinktion |
|----|-------------|---------|---------|------------------------------------|--------|-----------------------------|--------------------|
| | $\pm h$ | $\pm k$ | $\pm l$ | $2\Theta_{\text{max}}/\text{grad}$ | | μ/mm^{-1} | $\text{g}/10^{-4}$ |
| La | 21 | 21 | 5 | 65,71 | 956 | 19,60 | 28(2) |
| Ce | 19 | 19 | 5 | 60,36 | 968 | 21,51 | 4(2) |
| Pr | 20 | 20 | 5 | 65,80 | 980 | 23,44 | 56(6) |
| Nd | 20 | 20 | 5 | 65,61 | 992 | 25,49 | 16(2) |
| Sm | 20 | 20 | 5 | 65,62 | 1016 | 29,81 | 28(1) |

a) Einkristalldaten;

b) Messgerät: Einkristalldiffraktometer IPDS (Fa. Stoe); Strahlung: Mo-K α
(Graphitmonochromator; $\lambda = 71,07 \text{ pm}$); Messtemperatur: 20°C.

Tab. 21: (Fortsetzung)*Datenreduktion*^{c)}

| M | Zahl der Reflexe | | R_{int} | R_{σ} | Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ |
|----|------------------|---------------------|------------------|--------------|---|
| | gemessen | symmetrieunabhängig | | | |
| La | 9471 | 894 | 0,059 | 0,031 | 677 |
| Ce | 9298 | 690 | 0,091 | 0,044 | 520 |
| Pr | 9182 | 855 | 0,055 | 0,028 | 661 |
| Nd | 8913 | 834 | 0,059 | 0,032 | 635 |
| Sm | 8631 | 820 | 0,084 | 0,055 | 568 |

^{c)} Datenkorrekturen: Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren; Absorption: numerische Korrektur mittels *X-SHAPE* [11].

Strukturverfeinerung^{d)}

| M | R_1 ohne | R_1 mit | wR_2 (für alle Reflexe) | Goodness of Fit (GooF) | Restelektronendichten ($\rho(e^-)/10^6 \text{ pm}^3$) max. / min. |
|----|---------------------|-----------|---------------------------------|------------------------------|---|
| | 4σ -Schranke | | | | |
| La | 0,043 | 0,027 | 0,064 | 0,947 | 2,13 / -1,75 |
| Ce | 0,058 | 0,036 | 0,079 | 0,971 | 2,59 / -2,11 |
| Pr | 0,047 | 0,035 | 0,089 | 0,957 | 2,11 / -1,69 |
| Nd | 0,041 | 0,024 | 0,051 | 0,956 | 2,03 / -1,76 |
| Sm | 0,060 | 0,030 | 0,051 | 0,906 | 1,87 / -1,43 |

^{d)} Programme: *SHELXS-86* [12] bzw. *SHELXL-93* [14]; Streufaktoren: nach International Tables, Vol. C [33].

Tab. 22: Lageparameter für die Oxidfluoridsulfide $M_6O_2F_8S_3$ ($M = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$)

| Atom | Lage | x / a | y / b | z / c |
|--|------|------------|------------|-------|
| La₆O₂F₈S₃ | | | | |
| La1 | (6h) | 0,13766(3) | 0,52516(3) | 1/4 |
| La2 | (6h) | 0,23356(3) | 0,28609(3) | 1/4 |
| F1 | (2c) | 1/3 | 2/3 | 1/4 |
| F2 | (6h) | 0,1889(3) | 0,0898(3) | 1/4 |
| F3 | (6h) | 0,0702(3) | 0,3188(3) | 1/4 |
| F4/O ^{a)} | (6h) | 0,4375(3) | 0,4161(3) | 1/4 |
| S | (6h) | 0,4712(1) | 0,1908(1) | 1/4 |
| Ce₆O₂F₈S₃ | | | | |
| Ce1 | (6h) | 0,13771(5) | 0,52531(5) | 1/4 |
| Ce2 | (6h) | 0,23322(5) | 0,28671(5) | 1/4 |
| F1 | (2c) | 1/3 | 2/3 | 1/4 |
| F2 | (6h) | 0,1910(5) | 0,0910(5) | 1/4 |
| F3 | (6h) | 0,0696(5) | 0,3194(5) | 1/4 |
| F4/O ^{a)} | (6h) | 0,4373(5) | 0,4159(5) | 1/4 |
| S | (6h) | 0,4722(2) | 0,1918(2) | 1/4 |
| Pr₆O₂F₈S₃ | | | | |
| Pr1 | (6h) | 0,13774(4) | 0,52553(4) | 1/4 |
| Pr2 | (6h) | 0,23290(4) | 0,28700(4) | 1/4 |
| F1 | (2c) | 1/3 | 2/3 | 1/4 |
| F2 | (6h) | 0,1899(5) | 0,0911(5) | 1/4 |
| F3 | (6h) | 0,0703(5) | 0,3196(5) | 1/4 |
| F4/O ^{a)} | (6h) | 0,4364(5) | 0,4158(5) | 1/4 |
| S | (6h) | 0,4724(2) | 0,1918(2) | 1/4 |
| Nd₆O₂F₈S₃ | | | | |
| Nd1 | (6h) | 0,13752(3) | 0,52533(3) | 1/4 |
| Nd2 | (6h) | 0,23298(3) | 0,28699(3) | 1/4 |
| F1 | (2c) | 1/3 | 2/3 | 1/4 |
| F2 | (6h) | 0,1916(3) | 0,0922(3) | 1/4 |
| F3 | (6h) | 0,0695(3) | 0,3191(3) | 1/4 |
| F4/O ^{a)} | (6h) | 0,4377(3) | 0,4165(3) | 1/4 |
| S | (6h) | 0,4729(1) | 0,1921(1) | 1/4 |

Tab. 22: (Fortsetzung)

| Atom | Lage | x / a | y / b | z / c |
|--|------|------------|------------|-------|
| Sm₆O₂F₈S₃ | | | | |
| Sm1 | (6h) | 0,13745(4) | 0,52529(4) | 1/4 |
| Sm2 | (6h) | 0,23263(4) | 0,28734(4) | 1/4 |
| F1 | (2c) | 1/3 | 2/3 | 1/4 |
| F2 | (6h) | 0,1917(4) | 0,0937(4) | 1/4 |
| F3 | (6h) | 0,0695(4) | 0,3198(4) | 1/4 |
| F4/O ^{a)} | (6h) | 0,4367(4) | 0,4159(4) | 1/4 |
| S | (6h) | 0,4731(2) | 0,1928(2) | 1/4 |

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

Tab. 23: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (U_{ij} / pm²) für die Oxidfluoridsulfide M₆O₂F₈S₃ (M = La – Nd, Sm)

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------|
| La₆O₂F₈S₃ | | | | | | |
| La1 | 125(2) | 123(2) | 118(2) | 0 | 0 | 56(1) |
| La2 | 212(2) | 109(2) | 108(2) | 0 | 0 | 84(2) |
| F1 | 82(16) | U ₁₁ | 250(42) | 0 | 0 | 1/2 U ₁₁ |
| F2 | 225(20) | 123(18) | 204(26) | 0 | 0 | 90(16) |
| F3 | 145(17) | 126(17) | 130(22) | 0 | 0 | 68(14) |
| F4/O ^{a)} | 94(17) | 110(18) | 95(23) | 0 | 0 | 64(16) |
| S | 113(6) | 106(6) | 98(8) | 0 | 0 | 57(5) |
| Ce₆O₂F₈S₃ | | | | | | |
| Ce1 | 126(3) | 125(3) | 218(5) | 0 | 0 | 54(2) |
| Ce2 | 221(3) | 116(3) | 206(5) | 0 | 0 | 91(2) |
| F1 | 89(26) | U ₁₁ | 374(76) | 0 | 0 | 1/2 U ₁₁ |
| F2 | 280(32) | 170(29) | 244(43) | 0 | 0 | 147(27) |
| F3 | 144(26) | 155(27) | 291(43) | 0 | 0 | 93(23) |
| F4/O ^{a)} | 63(26) | 98(27) | 175(41) | 0 | 0 | 49(23) |
| S | 103(10) | 106(10) | 199(16) | 0 | 0 | 50(8) |

Tab. 23: (Fortsetzung)

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|
| Pr₆O₂F₈S₃ | | | | | | |
| Pr1 | 225(2) | 228(2) | 198(3) | 0 | 0 | 108(2) |
| Pr2 | 315(3) | 214(2) | 185(3) | 0 | 0 | 140(2) |
| F1 | 211(23) | U ₁₁ | 258(52) | 0 | 0 | ½ U ₁₁ |
| F2 | 278(24) | 238(24) | 316(34) | 0 | 0 | 150(21) |
| F3 | 236(22) | 269(23) | 189(29) | 0 | 0 | 138(19) |
| F4/O ^{a)} | 213(23) | 173(21) | 177(29) | 0 | 0 | 91(19) |
| S | 211(8) | 214(8) | 178(11) | 0 | 0 | 112(6) |
| <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> | | | | | | |
| Nd₆O₂F₈S₃ | | | | | | |
| Nd1 | 137(2) | 135(2) | 124(2) | 0 | 0 | 65(1) |
| Nd2 | 224(2) | 121(2) | 112(2) | 0 | 0 | 95(1) |
| F1 | 92(16) | U ₁₁ | 339(47) | 0 | 0 | ½ U ₁₁ |
| F2 | 215(18) | 145(17) | 178(25) | 0 | 0 | 97(16) |
| F3 | 151(16) | 134(16) | 127(22) | 0 | 0 | 75(14) |
| F4/O ^{a)} | 91(16) | 108(17) | 73(23) | 0 | 0 | 41(14) |
| S | 116(6) | 113(6) | 120(8) | 0 | 0 | 64(5) |
| <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> | | | | | | |
| Sm₆O₂F₈S₃ | | | | | | |
| Sm1 | 149(2) | 149(2) | 128(2) | 0 | 0 | 72(2) |
| Sm2 | 234(2) | 132(2) | 121(3) | 0 | 0 | 99(2) |
| F1 | 140(25) | U ₁₁ | 223(58) | 0 | 0 | ½ U ₁₁ |
| F2 | 174(24) | 140(23) | 210(35) | 0 | 0 | 72(20) |
| F3 | 157(22) | 162(23) | 131(32) | 0 | 0 | 89(20) |
| F4/O ^{a)} | 54(21) | 92(22) | 111(33) | 0 | 0 | 13(19) |
| S | 140(9) | 137(9) | 92(11) | 0 | 0 | 83(8) |

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

Tab. 24: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) und Winkel (\angle /grad) in den Oxidfluoridsulfiden $M_6O_2F_8S_3$ (M = La – Nd, Sm)

| Abstände | | M = La d / pm | M = Ce d / pm | M = Pr d / pm | M = Nd d / pm | M = Sm d / pm |
|---|------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| M1 – F1 | (1×) | 241,9 | 239,8 | 238,4 | 237,2 | 234,7 |
| M1 – F3 | (1×) | 251,9 | 249,1 | 248,0 | 246,6 | 243,0 |
| M1 – F4/O | (2×) | 246,1 | 243,3 | 242,4 | 239,9 | 237,4 |
| M1 – F4/O' | (1×) | 249,7 | 247,8 | 246,0 | 244,0 | 241,6 |
| M1 – S | (2×) | 312,1 | 308,5 | 306,1 | 303,9 | 300,8 |
| M1 – S' | (2×) | 314,2 | 310,3 | 308,5 | 306,3 | 302,2 |
| <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> | | | | | | |
| M1 – M1 | (2×) | 397,5 | 392,2 | 389,3 | 386,4 | 381,6 |
| M1 – M1' | (2×) | 403,4 | 399,6 | 397,1 | 394,1 | 389,6 |
| M1 – M1'' | (2×) | 419,0 | 415,4 | 412,9 | 410,8 | 406,5 |
| M1 – M2 | (1×) | 405,4 | 401,4 | 398,8 | 396,3 | 391,8 |
| M1 – M2' | (2×) | 406,4 | 403,2 | 401,4 | 398,5 | 394,4 |
| M1 – M2'' | (1×) | 413,0 | 408,6 | 406,0 | 403,4 | 398,3 |
| <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> | | | | | | |
| M2 – F2 | (1×) | 246,3 | 244,6 | 243,2 | 240,8 | 236,9 |
| M2 – F2' | (2×) | 259,1 | 255,1 | 254,2 | 251,8 | 249,5 |
| M2 – F3 | (2×) | 249,4 | 246,9 | 246,1 | 243,8 | 241,5 |
| M2 – F3' | (1×) | 251,5 | 249,8 | 247,0 | 246,1 | 243,3 |
| M2 – F4/O | (1×) | 247,2 | 245,1 | 243,1 | 243,0 | 239,5 |
| M2 – S | (2×) | 304,3 | 301,4 | 299,3 | 297,7 | 294,2 |
| <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> | | | | | | |
| M2 – M1 | (1×) | 397,5 | 392,2 | 389,3 | 386,4 | 381,6 |
| M2 – M1' | (2×) | 403,4 | 399,6 | 397,1 | 394,1 | 389,6 |
| M2 – M1'' | (1×) | 419,0 | 415,4 | 412,9 | 410,8 | 406,5 |
| M2 – M2 | (2×) | 397,5 | 392,2 | 389,3 | 386,4 | 381,6 |
| M2 – M2' | (4×) | 415,3 | 411,7 | 409,4 | 406,7 | 402,3 |

Tab. 24: (Fortsetzung)

| Winkel | | M = La | M = Ce | M = Pr | M = Nd | M = Sm |
|-----------------|------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | ∠ / grd | ∠ / grd | ∠ / grd | ∠ / grd | ∠ / grd |
| M1 – F1 – M1 | (3×) | 120,0 | 120,0 | 120,0 | 120,0 | 120,0 |
| M2 – F2 – M2 | (1×) | 100,2 | 100,5 | 99,9 | 100,2 | 99,8 |
| M2 – F2 – M2' | (2×) | 110,5 | 111,0 | 110,8 | 111,3 | 111,6 |
| M1 – F3 – M2 | (2×) | 108,3 | 108,8 | 108,7 | 108,7 | 109,0 |
| M1 – F3 – M2' | (1×) | 110,3 | 110,0 | 110,2 | 109,9 | 110,0 |
| M2 – F3 – M2 | (1×) | 105,7 | 105,2 | 104,5 | 104,9 | 104,4 |
| M2 – F3 – M2' | (2×) | 112,0 | 112,0 | 112,3 | 112,2 | 112,2 |
| M1 – F4/O – M1 | (1×) | 107,8 | 107,4 | 106,8 | 107,3 | 106,9 |
| M1 – F4/O – M1' | (2×) | 108,9 | 108,9 | 108,8 | 109,1 | 108,8 |
| M1 – F4/O – M2 | (2×) | 110,9 | 111,3 | 111,6 | 111,2 | 111,6 |
| M1 – F4/O – M2' | (1×) | 109,3 | 109,1 | 109,3 | 109,0 | 109,1 |
| M1 – S – M1 | (1×) | 78,5 | 78,4 | 78,2 | 78,2 | 78,3 |
| M1 – S – M1' | (1×) | 79,1 | 79,0 | 79,0 | 79,0 | 78,7 |
| M1 – S – M1'' | (2×) | 84,0 | 84,3 | 84,4 | 84,6 | 84,8 |
| M1 – S – M1''' | (2×) | 134,5 | 134,8 | 134,8 | 135,1 | 135,2 |
| M1 – S – M2 | (2×) | 82,2 | 82,3 | 82,4 | 82,4 | 82,4 |
| M1 – S – M2' | (2×) | 83,4 | 83,8 | 83,8 | 83,8 | 83,8 |
| M1 – S – M2'' | (2×) | 134,2 | 133,9 | 134,0 | 133,9 | 133,6 |
| M1 – S – M2''' | (2×) | 135,9 | 135,6 | 135,4 | 135,3 | 135,3 |
| M2 – S – M2 | (1×) | 81,6 | 81,2 | 81,1 | 80,9 | 80,9 |

Tab. 25: Motive der gegenseitigen Zuordnung in der $M_6O_2F_8S_3$ -Struktur

| | F1 | F2 | F3 | F4/O | 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 | |

3.2.2.5 Strukturdaten für die Oxidfluoridsulfide M_3OF_5S ($M = Nd, Sm, Gd - Ho$)

Tab. 26: Kristallographische Daten für die Oxidfluoridsulfide M_3OF_5S ($M = Nd, Sm, Gd - Ho$; hexagonal, $P6_3/m$ (Nr. 176), $Z=2$) und deren Bestimmung

| M | Gitterkonstanten ^{a)} | | | molares Volumen ^{a)} | berechnete Dichte ^{a)} |
|----|--------------------------------|-----------|--------|-------------------------------|---------------------------------|
| | a / pm | c / pm | c / a | $V_m/cm^3 mol^{-1}$ | $D_x/g cm^{-3}$ |
| Nd | 960,71(6) | 378,35(2) | 0,3938 | 91,059 | 6,323 |
| Sm | 954,83(6) | 374,62(2) | 0,3923 | 89,061 | 6,671 |
| Gd | 948,65(5) | 371,14(2) | 0,3912 | 87,095 | 7,059 |
| Tb | 945,49(5) | 369,51(2) | 0,3908 | 86,136 | 7,196 |
| Dy | 942,37(5) | 367,96(2) | 0,3905 | 85,210 | 7,400 |
| Ho | 939,14(5) | 366,53(2) | 0,3903 | 84,298 | 7,567 |

Messparameter^{a)}

| M | Messbereich | | | Messgrenze | F(000) | Absorptions- koeffizient | Extinktion |
|----|-------------|---------|---------|----------------------|--------|-----------------------------|-------------|
| | $\pm h$ | $\pm k$ | $\pm l$ | $2\Theta_{max}/grad$ | | μ/mm^{-1} | $g/10^{-3}$ |
| Nd | 14 | 14 | 5 | 66,17 | 498 | 25,74 | 21(2) |
| Sm | 14 | 14 | 4 | 65,61 | 510 | 29,77 | 79(3) |
| Gd | 14 | 14 | 5 | 66,01 | 522 | 34,38 | 21(2) |
| Tb | 14 | 14 | 5 | 66,01 | 528 | 37,07 | 56(5) |
| Dy | 14 | 14 | 4 | 65,95 | 534 | 39,59 | 57(2) |
| Ho | 14 | 14 | 4 | 65,35 | 540 | 42,38 | 185(7) |

^{a)} Einkristalldaten;

^{b)} Messgerät: Einkristalldiffraktometer IPDS (Fa. Stoe); Strahlung: Mo-K α
(Graphitmonochromator; $\lambda = 71,07$ pm); Messtemperatur: 20°C.

Tab. 26: (Fortsetzung)*Datenreduktion*^{c)}

| M | Zahl der Reflexe | | R_{int} | R_{σ} | Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ |
|----|------------------|---------------------|------------------|--------------|---|
| | gemessen | symmetrieunabhängig | | | |
| Nd | 4497 | 422 | 0,043 | 0,017 | 385 |
| Sm | 4345 | 387 | 0,064 | 0,022 | 355 |
| Gd | 5443 | 388 | 0,035 | 0,010 | 372 |
| Tb | 4746 | 387 | 0,059 | 0,019 | 358 |
| Dy | 4873 | 380 | 0,045 | 0,014 | 365 |
| Ho | 4038 | 366 | 0,054 | 0,018 | 351 |

^{c)} Datenkorrekturen: Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren; Absorption: numerische Korrektur mittels *X-SHAPE* [11].

Strukturverfeinerung^{d)}

| M | R_1 ohne 4σ -Schranke | R_1 mit | wR_2 (für alle Reflexe) | Goodness of Fit (GooF) | Restelektronendichten ($\rho(e^-)/10^6 \text{ pm}^3$) max. / min. |
|----|-----------------------------------|-----------|---------------------------------|------------------------------|---|
| Nd | 0,028 | 0,025 | 0,065 | 1,058 | 2,14 / -1,32 |
| Sm | 0,024 | 0,021 | 0,051 | 1,147 | 2,07 / -1,38 |
| Gd | 0,025 | 0,024 | 0,063 | 1,136 | 2,09 / -1,65 |
| Tb | 0,041 | 0,038 | 0,096 | 1,081 | 3,49 / -2,96 |
| Dy | 0,022 | 0,021 | 0,054 | 1,217 | 1,06 / -1,29 |
| Ho | 0,026 | 0,025 | 0,049 | 1,116 | 1,67 / -1,40 |

^{d)} Programme: *SHELXS-86* [12] bzw. *SHELXL-93* [14]; Streufaktoren: nach International Tables, Vol. C [33].

Tab. 27: Lageparameter für die Oxidfluoridsulfide M_3OF_5S ($M = Nd, Sm, Gd - Ho$)

| Atom | Lage | x / a | y / b | z / c |
|--------------------------------------|------|------------|------------|-------|
| Nd₃OF₅S | | | | |
| Nd | (6h) | 0,41169(4) | 0,28529(4) | 1/4 |
| F1 | (6h) | 0,1545(6) | 0,2655(6) | 1/4 |
| F2/O ^{a)} | (6h) | 0,4300(6) | 0,0440(6) | 1/4 |
| S | (2c) | 1/3 | 2/3 | 1/4 |
| Sm₃OF₅S | | | | |
| Sm | (6h) | 0,41089(3) | 0,29204(3) | 1/4 |
| F1 | (6h) | 0,1521(4) | 0,2658(4) | 1/4 |
| F2/O ^{a)} | (6h) | 0,4296(4) | 0,0485(4) | 1/4 |
| S | (2c) | 1/3 | 2/3 | 1/4 |
| Gd₃OF₅S | | | | |
| Sm | (6h) | 0,41105(4) | 0,29220(4) | 1/4 |
| F1 | (6h) | 0,1519(5) | 0,2650(5) | 1/4 |
| F2/O ^{a)} | (6h) | 0,4293(5) | 0,0484(5) | 1/4 |
| S | (2c) | 1/3 | 2/3 | 1/4 |
| Tb₃OF₅S | | | | |
| Tb | (6h) | 0,41118(5) | 0,29217(5) | 1/4 |
| F1 | (6h) | 0,1518(7) | 0,2646(7) | 1/4 |
| F2/O ^{a)} | (6h) | 0,4300(7) | 0,0486(7) | 1/4 |
| S | (2c) | 1/3 | 2/3 | 1/4 |
| Dy₃OF₅S | | | | |
| Dy | (6h) | 0,41123(4) | 0,29192(4) | 1/4 |
| F1 | (6h) | 0,1522(5) | 0,2652(5) | 1/4 |
| F2/O ^{a)} | (6h) | 0,4296(5) | 0,0478(5) | 1/4 |
| S | (2c) | 1/3 | 2/3 | 1/4 |
| Ho₃OF₅S | | | | |
| Ho | (6h) | 0,41057(5) | 0,29157(5) | 1/4 |
| F1 | (6h) | 0,1520(7) | 0,2654(7) | 1/4 |
| F2/O ^{a)} | (6h) | 0,4294(7) | 0,0480(7) | 1/4 |
| S | (2c) | 1/3 | 2/3 | 1/4 |

a) fixiertes Besetzungsverhältnis F : O = 2 : 1.

Tab. 28: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter (U_{ij}/pm^2) für die Oxidfluoridsulfide $M_3\text{OF}_5\text{S}$ ($M = \text{Nd, Sm, Gd} - \text{Ho}$)

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|--------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------------------|
| Nd₃OF₅S | | | | | | |
| Nd | 76(2) | 72(2) | 75(2) | 0 | 0 | 43(1) |
| F1 | 141(18) | 178(19) | 167(25) | 0 | 0 | 100(16) |
| F2/O ^{a)} | 80(16) | 80(16) | 96(20) | 0 | 0 | 29(14) |
| S | 90(6) | U_{11} | 110(14) | 0 | 0 | $\frac{1}{2} U_{11}$ |
| Sm₃OF₅S | | | | | | |
| Sm | 129(2) | 219(2) | 186(2) | 0 | 0 | 94(1) |
| F1 | 136(13) | 183(13) | 233(18) | 0 | 0 | 104(11) |
| F2/O ^{a)} | 134(13) | 129(12) | 175(18) | 0 | 0 | 68(11) |
| S | 111(5) | U_{11} | 160(11) | 0 | 0 | $\frac{1}{2} U_{11}$ |
| Gd₃OF₅S | | | | | | |
| Gd | 121(2) | 214(2) | 114(3) | 0 | 0 | 91(1) |
| F1 | 152(17) | 175(18) | 149(22) | 0 | 0 | 98(15) |
| F2/O ^{a)} | 107(16) | 129(16) | 107(22) | 0 | 0 | 65(14) |
| S | 105(6) | U_{11} | 92(14) | 0 | 0 | $\frac{1}{2} U_{11}$ |
| Tb₃OF₅S | | | | | | |
| Tb | 143(3) | 242(3) | 145(4) | 0 | 0 | 107(2) |
| F1 | 159(23) | 214(23) | 220(30) | 0 | 0 | 118(20) |
| F2/O ^{a)} | 110(20) | 112(19) | 209(32) | 0 | 0 | 56(17) |
| S | 108(8) | U_{11} | 149(18) | 0 | 0 | $\frac{1}{2} U_{11}$ |
| Dy₃OF₅S | | | | | | |
| Dy | 151(2) | 245(2) | 159(3) | 0 | 0 | 110(1) |
| F1 | 162(16) | 196(16) | 206(21) | 0 | 0 | 101(14) |
| F2/O ^{a)} | 152(15) | 157(15) | 195(22) | 0 | 0 | 97(13) |
| S | 124(6) | U_{11} | 148(13) | 0 | 0 | $\frac{1}{2} U_{11}$ |
| Ho₃OF₅S | | | | | | |
| Ho | 173(3) | 268(3) | 200(3) | 0 | 0 | 121(2) |
| F1 | 204(24) | 211(24) | 266(34) | 0 | 0 | 101(21) |
| F2/O ^{a)} | 158(23) | 155(22) | 261(35) | 0 | 0 | 76(19) |
| S | 143(8) | U_{11} | 198(20) | 0 | 0 | $\frac{1}{2} U_{11}$ |

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

Tab. 29: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) und Winkel (\angle /grd) in den Oxidfluoridsulfiden M_3OF_5S (M = Nd, Sm, Gd – Dy)

| 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 | 231,5 |
| M – F1' | (2×) | 245,0 | 244,3 | 242,8 | 242,1 | 240,9 | 239,5 |
| M – F2/O | (2×) | 243,2 | 238,5 | 236,4 | 235,8 | 234,6 | 233,7 |
| M – F2/O' | (1×) | 241,1 | 239,4 | 237,9 | 236,5 | 236,1 | 235,9 |
| M – F2/O'' | (1×) | 243,8 | 242,0 | 240,4 | 239,7 | 239,2 | 238,1 |
| M – S | (2×) | 294,3 | 294,4 | 292,1 | 290,9 | 289,7 | 289,0 |
| M – M | (2×) | 378,4 | 374,6 | 371,1 | 369,5 | 368,0 | 366,5 |
| M – M' | (2×) | 390,5 | 392,7 | 389,6 | 388,3 | 387,3 | 386,4 |
| M – M'' | (4×) | 398,7 | 396,7 | 394,0 | 392,7 | 391,3 | 389,4 |
| M – M''' | (2×) | 405,9 | 393,3 | 390,6 | 389,1 | 387,6 | 387,1 |
| Winkel | | \angle / grd | \angle / grd | \angle / grd | \angle / grd | \angle / grd | \angle / grd |
| M – F1 – M | (1×) | 101,1 | 100,1 | 99,7 | 99,5 | 99,6 | 99,9 |
| M – F1 – M' | (2×) | 111,2 | 111,5 | 111,4 | 111,4 | 111,5 | 111,5 |
| M – F2/O – M | (1×) | 102,1 | 103,5 | 103,4 | 103,2 | 103,3 | 103,3 |
| M – F2/O – M' | (1×) | 107,3 | 109,6 | 109,5 | 109,6 | 109,3 | 109,5 |
| M – F2/O – M'' | (2×) | 110,8 | 110,5 | 110,5 | 110,6 | 110,8 | 110,7 |
| M – F2/O – M''' | (2×) | 112,9 | 111,3 | 111,4 | 111,4 | 111,3 | 111,3 |
| M – S – M | (3×) | 80,0 | 79,0 | 78,9 | 78,9 | 78,9 | 78,7 |
| M – S – M' | (6×) | 83,1 | 83,8 | 83,9 | 84,0 | 84,0 | 84,1 |
| M – S – M'' | (6×) | 135,0 | 134,6 | 134,6 | 134,6 | 134,6 | 134,5 |

Tab. 30: Motive der gegenseitigen Zuordnung in der M_3OF_5S -Struktur

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

3.2.3 Oxidfluoridsulfide der Zusammensetzung $M_3OF_3S_2$

3.2.3.1 Vorbemerkungen

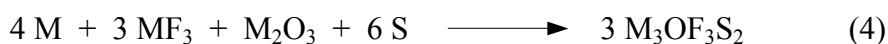
Abweichend von den Selten-Erd-Elementen mit größeren M^{3+} -Ionenradien, die Oxidfluoridsulfide vom Formeltyp $M_6O_2F_8S_3$ ($M = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$) und/oder M_3OF_5S ($M = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd} - \text{Ho}$) mit hexagonalen Kristallstrukturtypen (Raumgruppe: $P6_3/m$) ausbilden, werden für die Elemente mit kleineren Ionenradien ($M = \text{Y}; \text{Ho} - \text{Yb}$) *pseudo*-tetragonale orthorhombische Kristallstrukturen realisiert. Der Kristallhabitus der Verbindungen mit der Zusammensetzung $M_3OF_3S_2$ ($M = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) spiegelt dies in Form nahezu idealer quadratischer Plättchen wider. Die Einkristallröntgenstrukturanalysen anhand jeweils eines ausgewählten Kristalls der isotypen Verbindungen auf dem IPDS-Diffraktometer zeigten zunächst eine tetragonale Kristallmetrik (Strukturdaten: Kapitel 3.2.3.6). Der Versuch, die bei der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Reflexintensitäten in einem Kristallstrukturmodell mit der Raumgruppe $I4/mmm$ (Nr. 139) zu verfeinern, führte, neben der auch bei den oben genannten hexagonalen Oxidfluoridsulfiden beobachteten Gemischtbesetzung von Leichtanionenlagen durch O^{2-} und F^- (hier im Verhältnis 1 : 3), zusätzlich auch zu einer Halbbesetzung der bei der Strukturlösung ermittelten Leichtanionenlage und damit zu einer der Struktur eigenen Fehlordnung dieser leichten Anionen. Die M^{3+} - und die S^{2-} -Positionen ließen sich dagegen aus der Strukturverfeinerung in $I4/mmm$ in Analogie zu jenen in den gemischtvalenten Fluoridsulfiden $M_3F_4S_2$ ($M = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$) mit den üblichen Standardabweichungen zwanglos erhalten. Im Gegensatz zu den schwarzen, gemischtvalenten Verbindungen mit der alternativ formulierten Zusammensetzung $MF_2 \cdot 2 MFS$ ist bei den Selten-Erd-Oxidfluoridsulfiden $M_3OF_3S_2$ aufgrund der nahezu fehlenden Absorption im Bereich des sichtbaren Lichtes anzunehmen, dass hier nur dreiwertige Selten-Erd-Kationen M^{3+} vorliegen. Hieraus folgt die Annahme, dass Leichtanionen-Teilchenlagen sowohl von Fluorid- als auch von Oxid-Ionen gleichzeitig besetzt sind. Überlegungen, Teilchenlagen durch eine Vergrößerung der Elementarzelle und den Übergang in ein anderes Kristallsystem aufspalten zu können, um die partiellen Alternativbesetzungen zu beseitigen und eine Ausordnung von O^{2-} und F^- zu erreichen, motivierten eine erneute Einkristallröntgenstrukturanalyse anhand der bereits gemessenen Einkristalle und die Integration der gesammelten Daten in orthorhombischer Kristallmetrik. Die hierbei erhaltenen Intensitätsdaten konnten bei der

Verfeinerung in der Raumgruppe P222 zwar die Halbbesetzungen erwartungsgemäß eliminieren, eine mögliche Ausordnung von O^{2-} und F^- jedoch nicht eindeutig erbringen. Der Vergleich der hexagonalen Selten-Erd(III)-Oxidfluoridsulfide und der in ihnen enthaltenen, mit F^- und O^{2-} zentrierten Stränge aus kondensierten Selten-Erd(III)-Kationentetraedern, in denen eine Ausordnung der Leichtanionen bisher nicht über Beugungsuntersuchungen nachweisbar ist, mit den hier diskutierten *pseudo*-tetragonalen und schichtartig aufgebauten Verbindungen, in denen die Positionen der Leichtanionen ebenfalls nicht eindeutig zugeordnet werden können, zeigt eine mögliche strukturelle Alternative auf, die offenbar nur für kleinere Selten-Erd(III)-Kationen realisiert wird.

3.2.3.2 Synthese der Selten-Erd(III)-Oxidfluoridsulfide $M_3OF_3S_2$

(M = Y; Ho – Yb)

Die Oxidfluoridsulfide mit der Zusammensetzung $M_3OF_3S_2$ (M = Y; Ho – Yb) bilden sich bei der Umsetzung des entsprechenden Selten-Erd-Metalls (M) mit Selten-Erd-Trifluorid (MF_3), Selten-Erd-Sesquioxid (M_2O_3) und Schwefel (S) im molaren Verhältnis von 4 : 3 : 1 : 6 bei 850°C in mit Kieselglas ummantelten Tantalampullen innerhalb von sieben Tagen gemäß Gleichung (4):



Auch hier mobilisiert die Zugabe von Natriumchlorid als Flussmittel in äquimolaren Mengen die Edukte und sorgt für eine schnellere Umsetzung. Nach beendeter Reaktion lässt sich das Flussmittel durch Waschen mit Wasser erneut leicht entfernen. Zurück bleibt ein nahezu phasenreines, kristallines Produkt, dessen fast farblose, transparente Kristalle einen quadratischen, plättchenförmigen Habitus zeigen. Je ein Kristall wurde pro Verbindung $M_3OF_3S_2$ (M = Y, Ho, Tm) ausgewählt und auf dem IPDS-Diffraktometer vermessen. Die gesammelten Daten und die Ergebnisse der Strukturbestimmungen sind in den Kapiteln 3.2.3.6 und 3.2.3.7 angegeben, ihre Diskussion erfolgt in den Kapiteln 3.2.3.3 bis 3.2.3.5.

3.2.3.3 Strukturbeschreibung in der tetragonalen Raumgruppe

I4/mmm

Die Strukturbeschreibung der Selten-Erd(III)-Oxidfluoridsulfide mit der Zusammensetzung $M_3OF_3S_2$ ($M = Y, Ho, Tm$) in der tetragonalen Raumgruppe I4/mmm (Nr. 139) gelingt mit den in Tabelle 31 angegebenen Gitterparametern, ohne eine genaue Aussage über die Art der Halbbesetzung der Teilchenlagen der Leichtanionen (O^{2-} bzw. F^-) zu treffen, recht gut. Sie wird zum Einen gerechtfertigt durch die sehr guten Parameterschärfen, die bei den Strukturverfeinerungen resultieren (Tab. 24) und zum Anderen, dass durch den bei $M_3OF_3S_2$ -Vertretern zu beobachtenden Schichtstruktur-Charakter eine mögliche Ausordnung von F^- und O^{2-} innerhalb der Schichten durch eine Stapelung der Einzelschichten in einer nicht exakt alternierenden Reihenfolge verloren geht. Wie bei den hexagonalen Selten-Erd(III)-Oxidfluoridsulfiden liegt auch hier wiederum eine Gemischtbesetzung der Leichtanionenlage ($16n$) durch F^- und O^{2-} mit einem Besetzungsverhältnis von 3 : 1 vor, das aus Gründen der Ladungsneutralität anzunehmen ist.

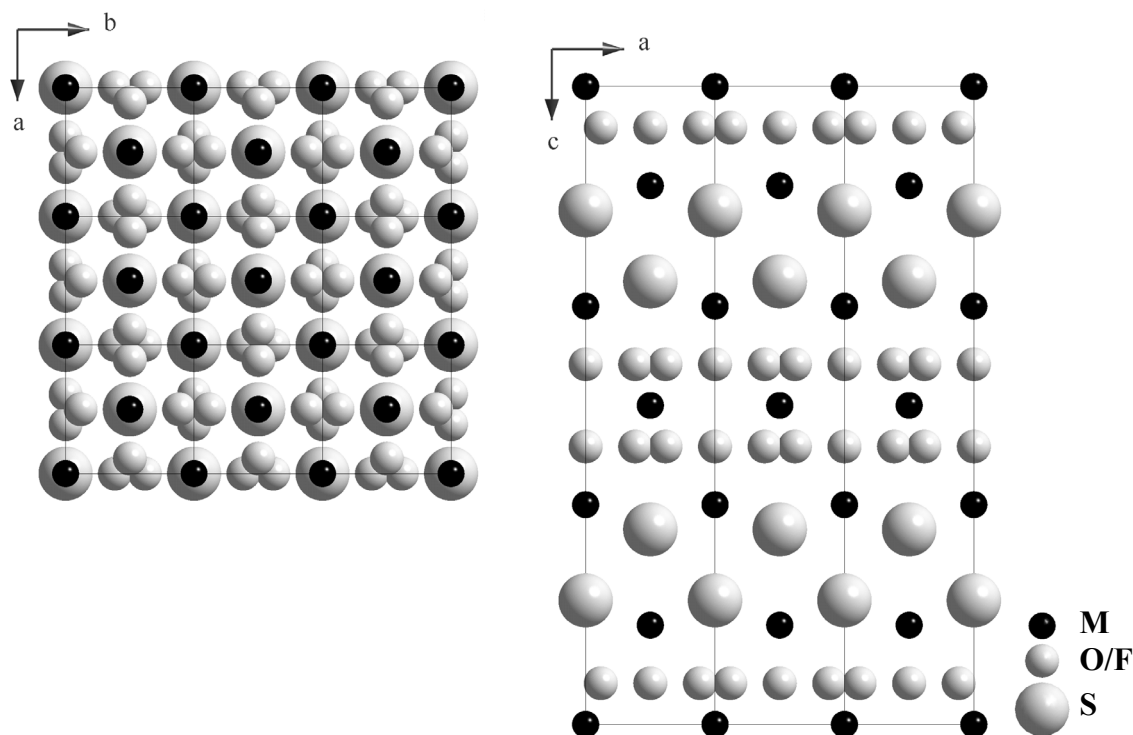


Abb. 46: $M_3OF_3S_2$: Projektion von neun Elementarzellen auf (001) (*links*) und Projektion von drei Elementarzellen auf (010) (*rechts*)

Die aus der Strukturverfeinerung resultierenden möglichen Koordinationspolyeder der Kationen lassen eine Variationsbreite zu, die im Folgenden kurz diskutiert werden soll. In weitgehender Analogie zum Formeltyp $M_3F_4S_2$ befindet sich $(M1)^{3+}$ (Abb. 47) innerhalb der CaF_2 -verwandten Schichten (Abb. 48) in achtfacher Leichtanionen-Koordination, wobei in der Raumgruppe $I4/mmm$ nun 16 verschiedene Positionen zur Verfügung stehen, die nur zur Hälfte mit Leichtanionen (O^{2-} bzw. F^-) besetzt sein können.

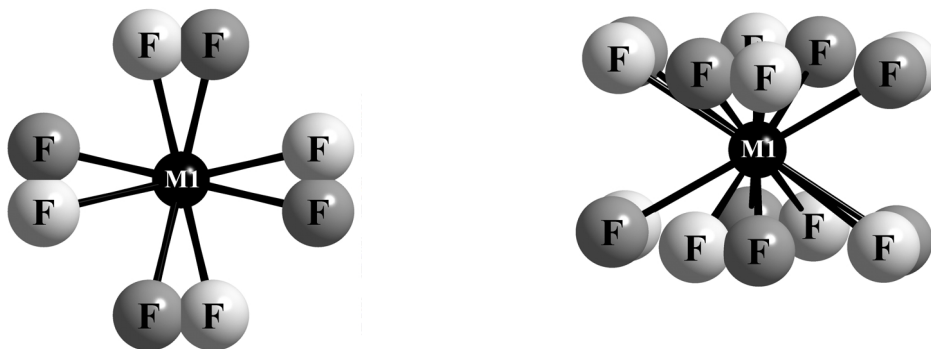


Abb. 47: $M_3OF_3S_2$: Koordination von M1 mit den sich in $I4/mmm$ ergebenden Leichtanionenpositionen (hier nur mit F bezeichnet) mit Blick entlang $[001]$ (*links*) und $[010]$ (*rechts*). Die unterschiedlichen Graustufen der Leichtanionen sollen ein mögliches Alternativausordnungsmodell symbolisieren

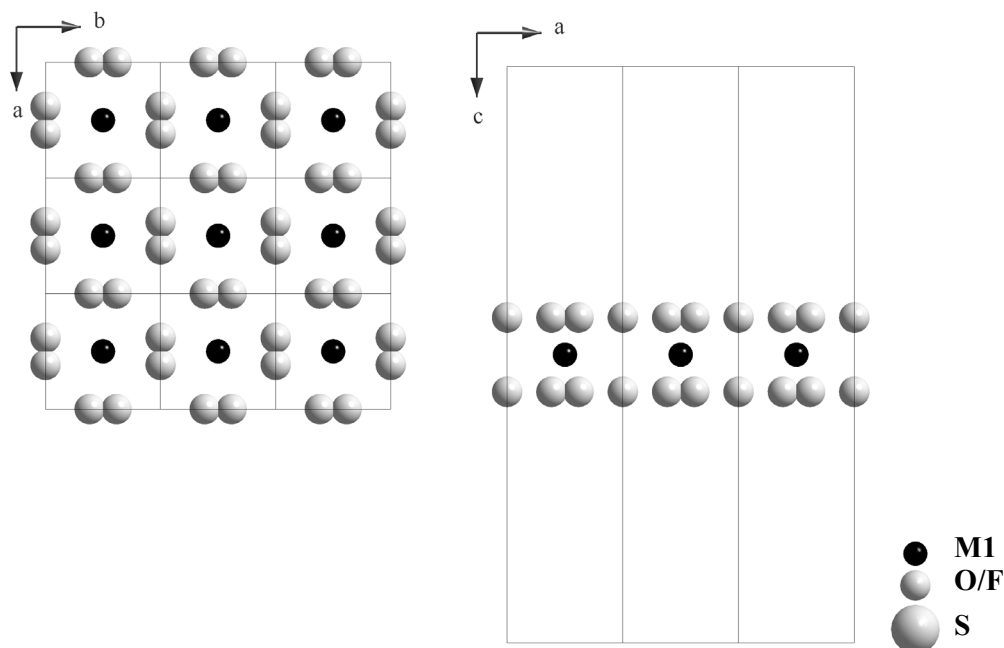


Abb. 48: $M_3OF_3S_2$: Gleiche Ansicht wie in Abbildung 46, dargestellt ist jedoch eine einzige komplette Leichtanionen-Selten-Erd-Metall-Schicht

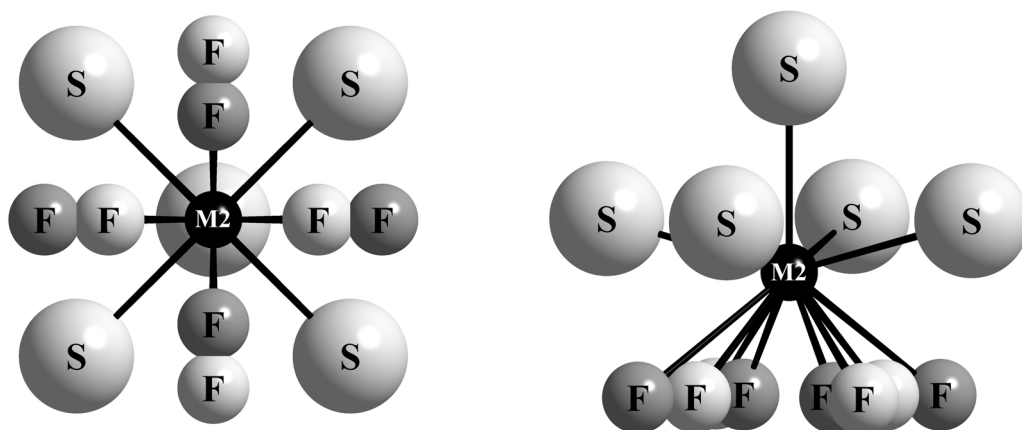


Abb. 49: $M_3OF_3S_2$: Koordination von M_2 mit den sich in $I4/mmm$ ergebenden Anionenpositionen (hier nur mit F bezeichnet) mit Blick entlang $[001]$ (*links*) und $[010]$ (*rechts*). Die unterschiedlichen Graustufen der Leichtanionen sollen ein mögliches Alternativausordnungsmodell symbolisieren

Die Koordinationssphäre um $(M_2)^{3+}$ ähnelt derjenigen, die auch bei den Selten-Erd(III)-Fluoridsulfiden A-MFS ($P4/nmm$, Matlockit-Typ [1]) anzutreffen ist, jedoch wird hier die Grundfläche des überkappten quadratischen Antiprismas durch acht mögliche Leichtanionenpositionen gebildet, die allerdings nur zur Hälfte besetzt sind. S^{2-} liegt wie im A-MFS-Typ von fünf $(M_2)^{3+}$ -Kationen quadratisch pyramidal koordiniert vor. Die einzelnen Pyramiden sind über die Pyramidenkanten zu zweidimensional unendlichen Doppelschichten verknüpft (Abb. 50). Abschließend muss im Hinblick auf eine mögliche Überstruktur, die zunächst eine echte Alternativbesetzung leistet wie in der orthorhombischen Raumgruppe $P222$, und weiter zur Ausordnung von F^- und O^{2-} bemerkt werden, dass es zwar möglich ist, für diese Fälle Modelle zu diskutieren, es jedoch bisher keinen unmittelbar eindeutigen Beweis für die exakte Ausordnung der Fluorid- und Oxidteilchen innerhalb der Struktur auf Basis der gesammelten Messdaten gibt, wobei nicht zuletzt auch Weissenberg- und Buerger-Filmaufnahmen zur Klärung dieser Fragen herangezogen wurden. Auch die erneute Durchführung einer röntgenographischen Einkristallstrukturuntersuchung unter Vorgabe einer monoklinen Metrik in einer nochmals vergrößerten Elementarzelle führte nicht zu einer sicheren und eindeutigen Strukturbestimmung im Hinblick auf die Leichtanionenpositionen (F^- und

O^{2-}). Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sollen jedoch im Anschluss ebenfalls diskutiert werden.

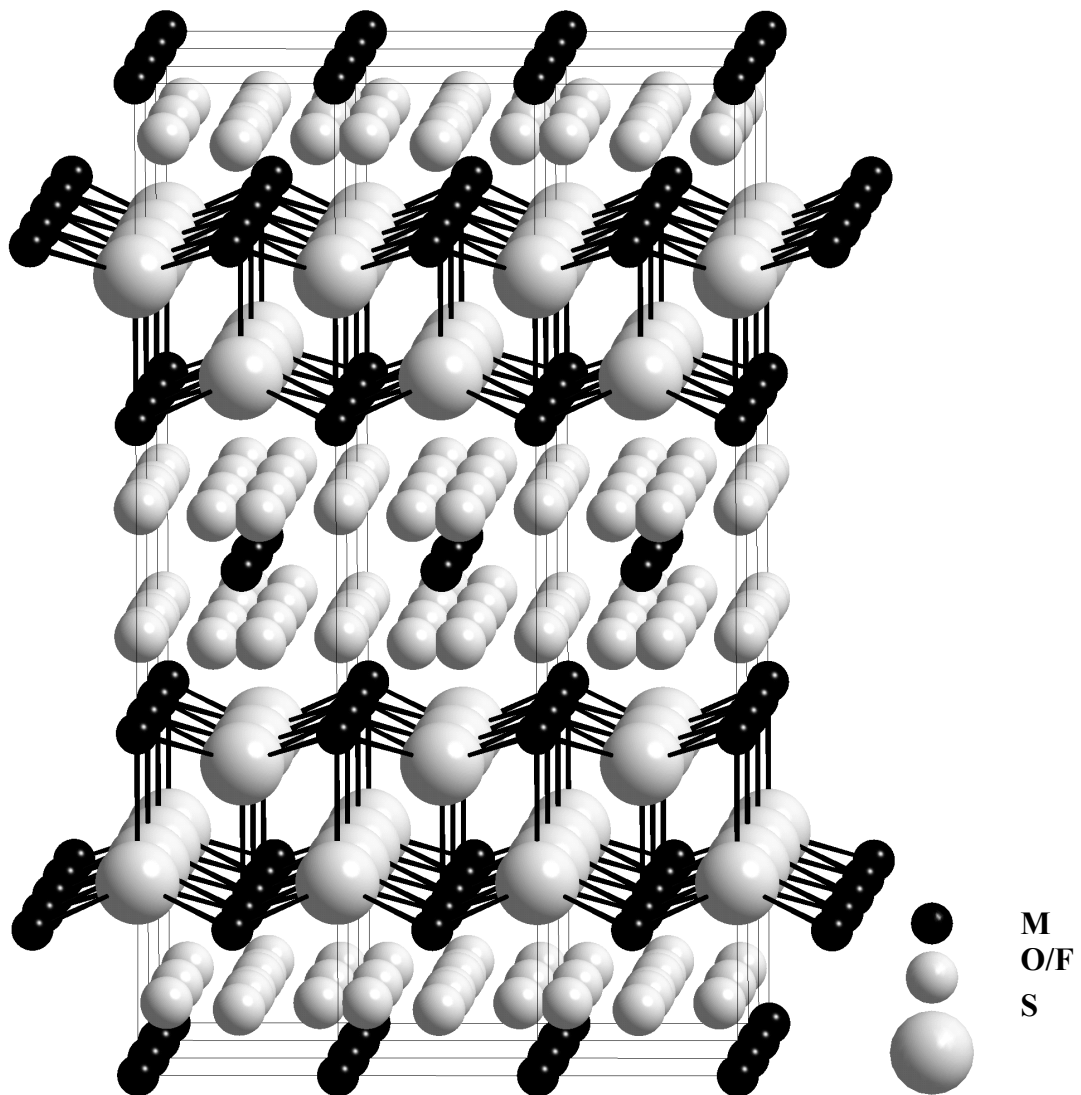


Abb. 50: $M_3OF_3S_2$: Die zweidimensional unendlichen Doppelschichten kantenverknüpfter, S^{2-} -zentrierter Selten-Erd-Kationen-Pyramiden (M2) sind durch die schwarz eingezeichneten Bindungen hervorgehoben

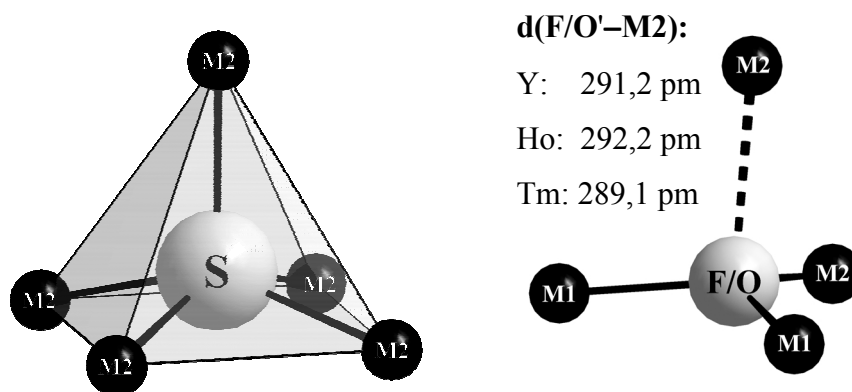


Abb. 51: S^{2-} -zentrierte Selten-Erd-Kationen-Pyramide $[\text{S}(\text{M2})_5]$ (links) und die Leichtanionen-Koordination (F^-/O^{2-}) in den Oxidfluoridsulfiden $\text{M}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ (Raumgruppe: $I4/mmm$) mit drei trigonal-aplanar koordinierenden M^{3+} -Kationen und einem weiteren M^{3+} -Kation mit deutlich längerem Abstand (rechts)

3.2.3.4 Strukturbeschreibung in der orthorhombischen Raumgruppe P222

Bei einem Übergang in der Kristallstrukturbeschreibung der Oxidfluoridsulfide mit der Summenformel $\text{M}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ ($\text{M} = \text{Y}; \text{Ho} - \text{Yb}$) von der tetragonalen Raumgruppe $I4/mmm$ (Nr. 139) zur orthorhombischen Raumgruppe P222 (Nr. 16) unter Vergrößerung der Elementarzellen in der a- und b-Richtung um annähernd den Faktor $\sqrt{2}$ (Abb. 52) spaltet die in der Raumgruppe $I4/mmm$ symmetriegebundene Leichtanionenlage ($16n$) in vier unabhängige Punktlagen auf. Ebenso ergibt sich aus Symmetriegründen eine vierfache Aufspaltung der mit Selten-Erd-Kationen (M^{3+}) und Sulfid-Anionen (S^{2-}) besetzten Teilchenlagen gegenüber der Strukturbeschreibung in der Raumgruppe $I4/mmm$. Gleichzeitig gehen durch den Symmetrieabbau beim Übergang von $I4/mmm$ nach P222 die Innenzentrierung, die 4-zählige Drehachse, alle Spiegelebenen und damit auch das Inversionszentrum verloren. Der in vielen Kristallstrukturen von Fluoridsulfiden beobachtete Schichtstrukturcharakter wird trotz einer aus Gründen der Ladungsneutralität notwendigen Teilsubstitution von F^- gegen O^{2-} allerdings nicht durchbrochen. Wie die gemischtvalenten Verbindungen der Zusammensetzung $\text{M}_3\text{F}_4\text{S}_2$ ($\text{M} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$) lassen sich auch die Oxidfluoridsulfide mit der Zusammensetzung $\text{M}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ ($\text{M} = \text{Y}; \text{Ho} - \text{Yb}$) als "Intergrowth"-Schichtstrukturen auffassen. Zwei in den

Leichtanionenlagen stark verzerrte Schichten vom PbFCl-Typ alternieren mit einer CaF₂-Schicht, die ebenfalls starke Abweichungen von einer würfelförmigen Umgebung der M³⁺-Kationen zeigt. M³⁺ (M1 – M4) in den zur verzerrten CaF₂-Struktur analogen Schichten ist von acht Leichtanionen koordiniert und weist eine verzerrt würfelförmige bzw. verzerrt quadratisch-antiprismatische Umgebung auf. Die Verdrehung von quadratischen Deckflächen ausgehend vom Prisma (Würfel) im Formeltyp M₃F₄S₂ hin zum Antiprisma im Formeltyp M₃OF₃S₂ lässt sich sicherlich durch das Bemühen um Verkürzung der Abstände M³⁺-O²⁻/F⁻ (gegenüber M²⁺-F⁻) interpretieren, welches die Coulomb-Attraktionen zu maximieren versucht. In den zur verzerrten PbFCl-Struktur analogen Schichten liegt M³⁺ (M7 – M8) zum Einen in Form einfach überkappeter quadratischer Antiprismen vor, deren verzerrte rautenförmige Grundflächen jeweils von vier Leichtanionen gebildet werden. Die Deckflächen werden durch vier S²⁻-Anionen aufgebaut, die ein weiteres S²⁻-Teilchen als Kappe tragen. Die beiden übrigen M³⁺-Lagen besitzen nur eine siebenfache Koordination, die aus der starken rautenförmigen Verzerrung in der Grundfläche des Polyeders resultiert, indem die Leichtanionen-Positionen auf den extrem spitzen Ecken aus der Koordinationssphäre der M³⁺-Kationen (M5 und M6; Abb. 54) herausgerückt vorliegen. Für sämtliche S²⁻-Anionen (S1 – S4) bleibt die quadratisch-pyramidale Fünferkoordination aus M³⁺-Kationen, welche auch von der tetragonalen Subzelle vorgegeben werden, vollständig erhalten (Abb. 56). Eine Strukturverfeinerung in der ebenfalls orthorhombischen Raumgruppe Pnnm durchzuführen, wie es von *Pauwels, Demourgues et al.* [53] für die analogen Verbindungen La₃OF₃S₂ und Ce₃OF₃S₂ vorgeschlagen wird, welche über vergleichbare Gitterkonstanten (La₃OF₃S₂: a = 580,4(2) pm, b = 578,4(2) pm, c = 1948,2(4) pm; Ce₃OF₃S₂: a = 574,3(2) pm, b = 572,5(2) pm, c = 1939,1(4) pm) verfügen, führt zum Einen durch die Wahl der zentrosymmetrischen Raumgruppe zu einer vorgegebenen Halbbesetzung von noch immer zwei Positionen, die mit Leichtanionen (F⁻ und O²⁻) besetzt sind, zum Anderen lässt sich auf der Grundlage dieses Strukturlösungsvorschlags ebenfalls keine gesicherte Aussage über den Ordnungszustand der leichten Anionen O²⁻ und F⁻ treffen. Im folgenden Kapitel soll deshalb ein theoretisches Strukturmodell eingeführt werden, das die Möglichkeiten zur Verfügung stellt, die über Strukturuntersuchungen bisher ermittelten Ergebnisse vollständig zu erfassen.

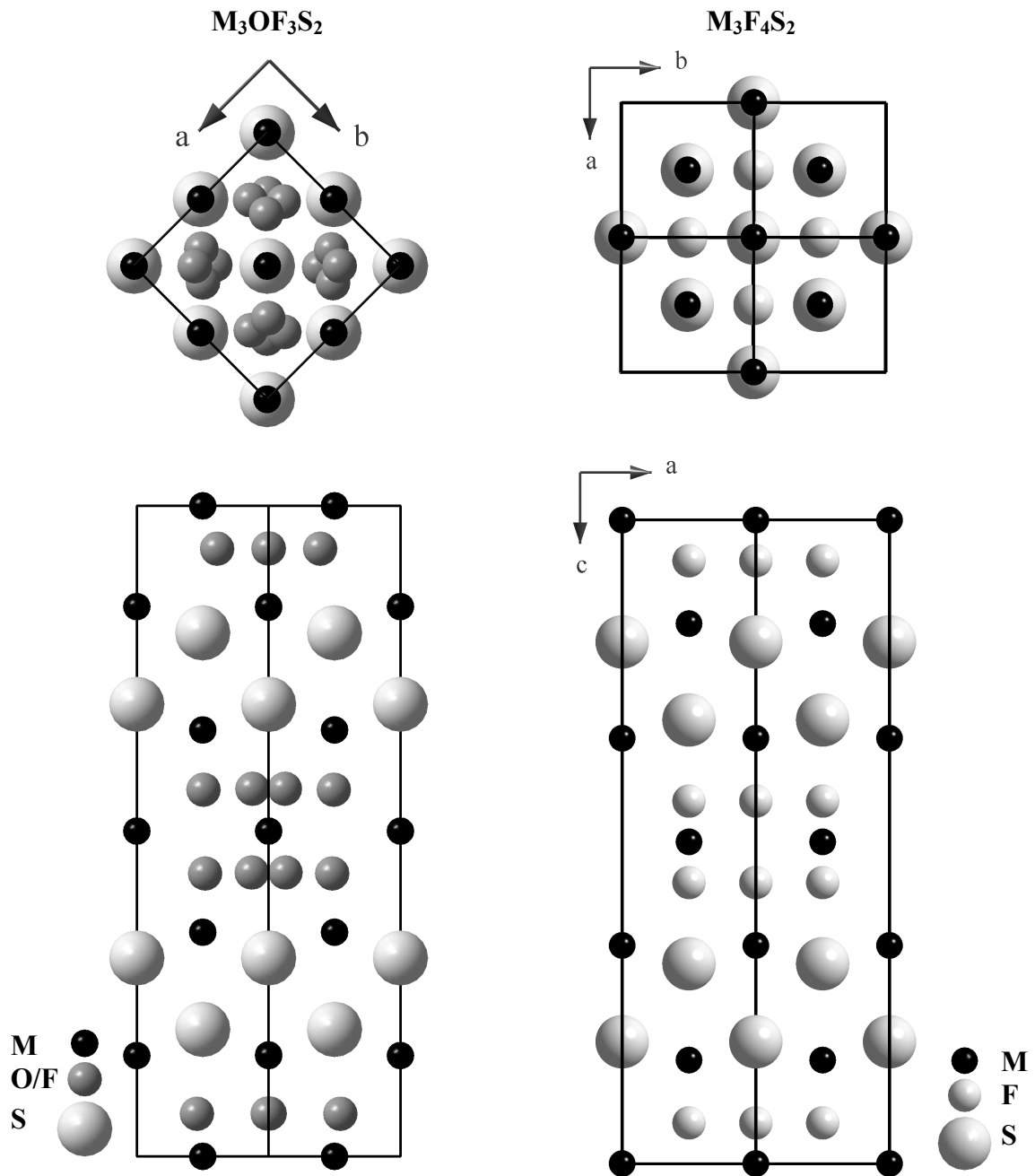


Abb. 52: Projektionen der Elementarzelle von $M_3OF_3S_2$ -Vertretern (*links*) und einem Ausschnitt aus der Kristallstruktur der gemischtvalenten Verbindungen $M_3F_4S_2$ (*rechts*) auf (001) (*oben*) und (110) bzw. (010) (*unten*)

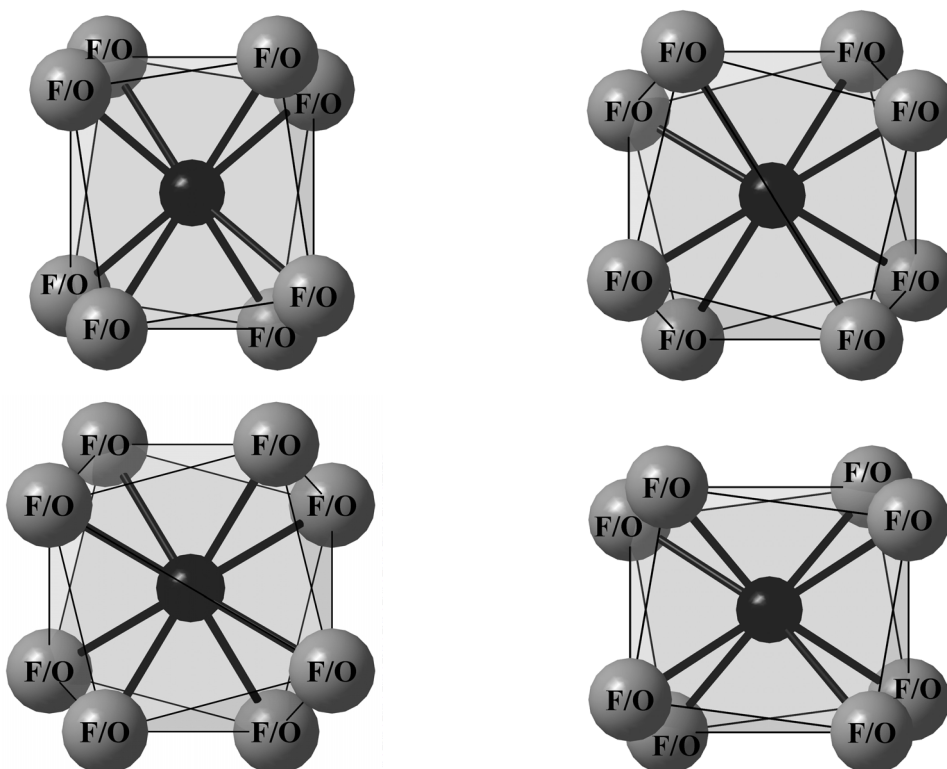


Abb. 53: Achtfach koordinierte Kationen-Koordinationspolyeder in den Oxidfluoridsulfiden $M_3OF_3S_2$ (M1 – M4; v. l. o. n. r. u.)

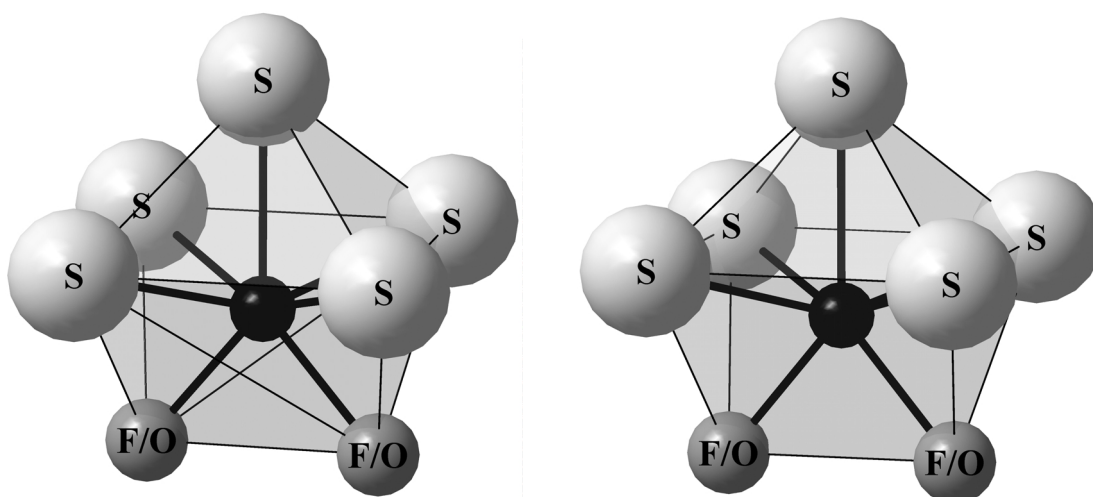


Abb. 54: Siebenfach koordinierte Kationen-Koordinationspolyeder in den Oxidfluoridsulfiden $M_3OF_3S_2$ (M5, *links*; M6, *rechts*)

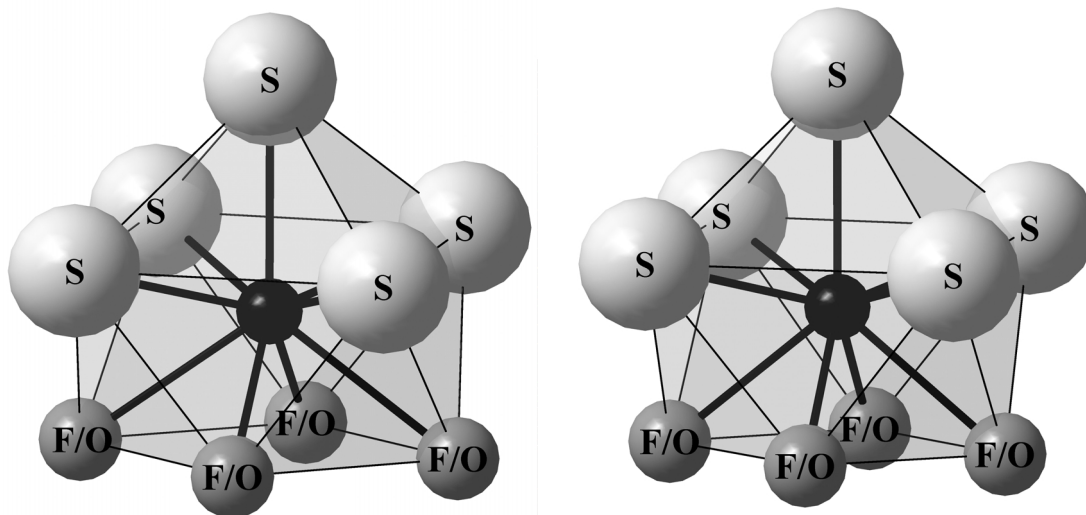


Abb. 55: Neunfach koordinierte Kationen-Koordinationspolyeder in den Oxidfluoridsulfiden $M_3OF_3S_2$ (M7, links; M8, rechts)

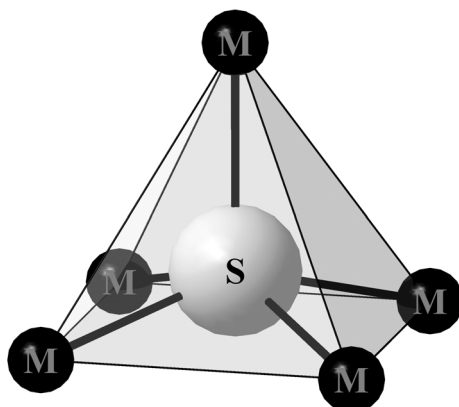


Abb. 56: Typisches Koordinationspolyeder $[SM_6]$ um die Sulfid-Anionen in den Oxidfluoridsulfiden $M_3OF_3S_2$

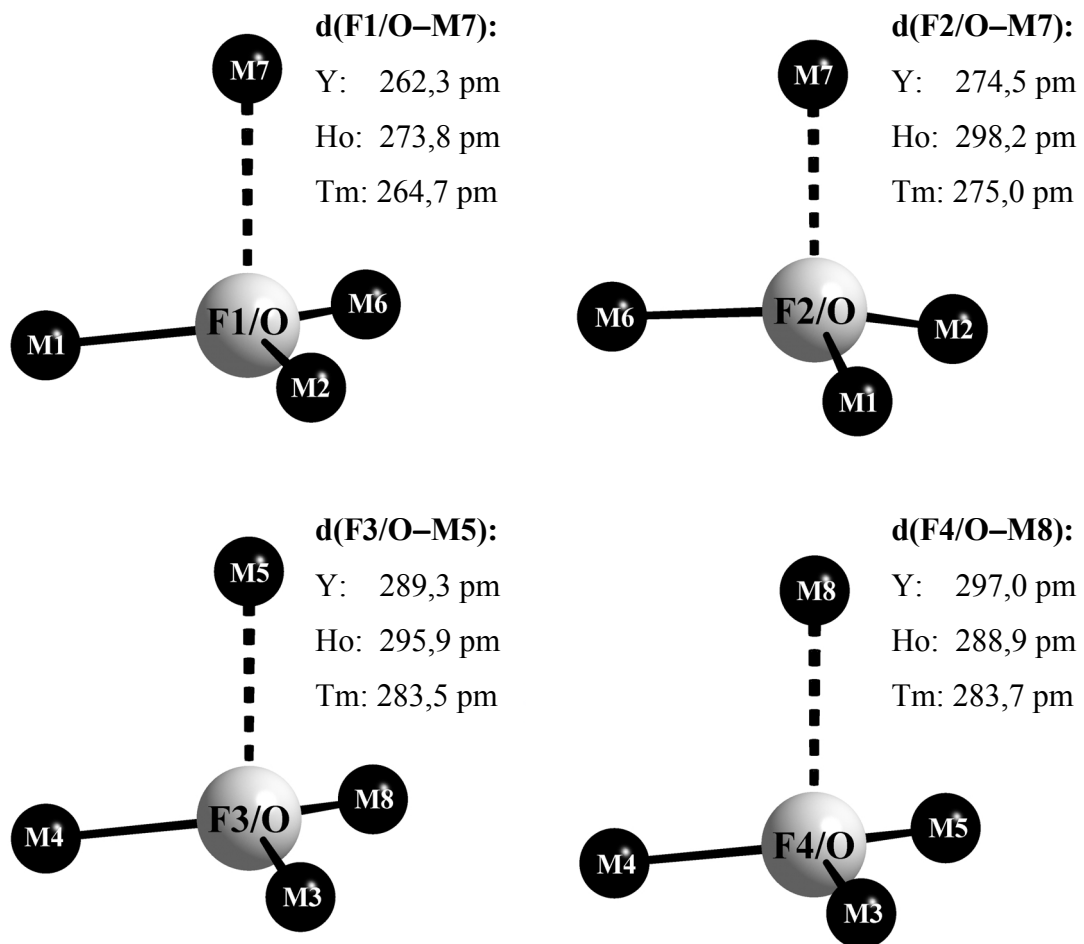


Abb. 57: Die obenstehenden Abbildungen zeigen die Leichtanionen-Koordinationen (F^-/O^{2-}) in den Oxidfluoridsulfiden $M_3OF_3S_2$ (Raumgruppe: P222), wobei alle vier Teilchenlagen von drei M^{3+} -Kationen trigonal-aplanar koordiniert sind und über ein weiteres M^{3+} -Kation in ihrer Umgebung mit deutlich weiterem Abstand verfügen

3.2.3.5 Theoretische Strukturüberlegungen

Die Frage, ob eine Ausordnung der Leichtanionen (O^{2-} bzw. F^-) in den Verbindungen mit den Zusammensetzungen $M_3OF_3S_2$ ($M = Y; Ho - Yb$) auftritt und wenn ja, in welcher Form, kann aufgrund der bisher gesammelten Daten aus Einkristallstrukturuntersuchungen *nicht* eindeutig beantwortet werden. Im Folgenden soll daher zum Einen gezeigt werden, dass eine Ausordnung der Leichtanionen innerhalb der beobachteten Schwerteilchen-Teilstruktur (M^{3+} und S^{2-}) möglich ist, zum Anderen soll aber auch darauf hingewiesen werden, dass wie bei den hexagonalen Selten-Erd(III)-Oxidfluoridsulfiden tatsächlich auch hier eine *echte* Fehlordnung der Leichtanionen bestehen dürfte.

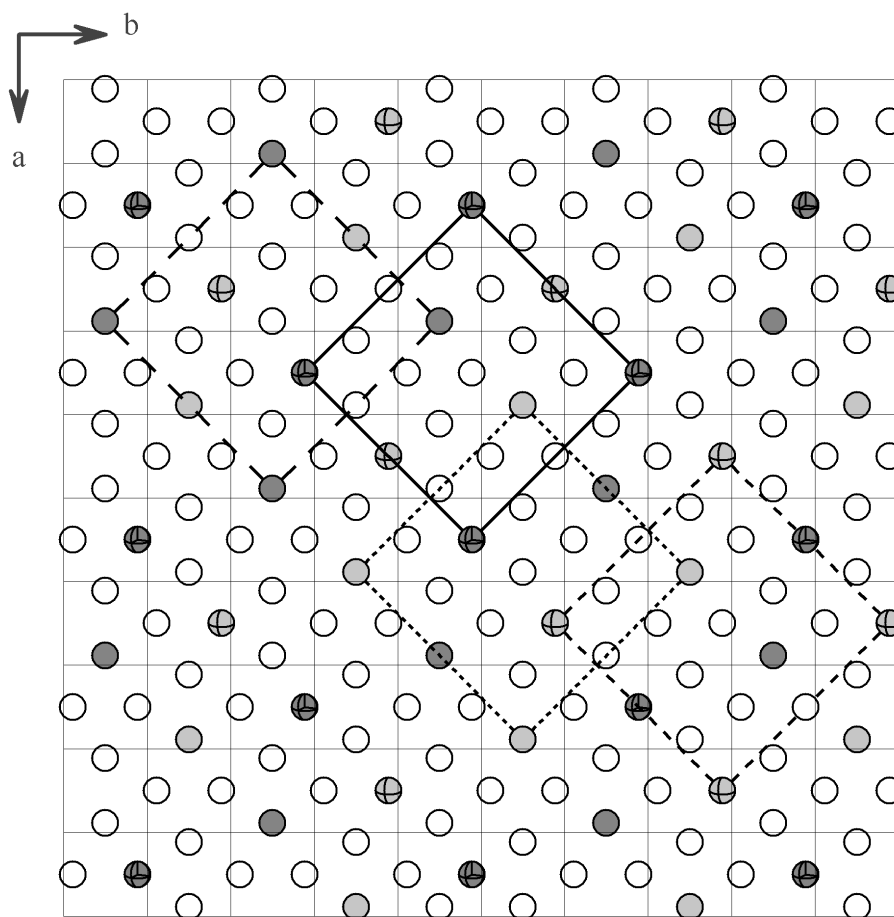


Abb. 58: $M_3OF_3S_2$: Projektion einer Leichtanionenschicht auf (001), einhundert Elementarzellen umfassend. Die eingezeichneten gefüllten grauen Kreise sollen durch O^{2-} und die leeren Kreise durch F^- besetzt sein und so eine mögliche Ausordnungsvariante innerhalb einer Schicht aufzeigen

In Abbildung 58 wurde versucht, eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Oxid-Anionen auf den Leichtanionen-Positionen innerhalb einer Schicht zu erhalten. Dargestellt ist die Projektion einer Leichtanionenschicht auf (001), wobei der gewählte Ausschnitt aus der Kristallstruktur 100 Elementarzellen umfasst. Innerhalb dieser Schicht lässt sich nun zeigen, dass durchaus eine Ausordnung der Leichtanionen O^{2-} und F^- realisierbar ist. Die eingezeichneten Quadrate stellen dabei echte Repetitionseinheiten dar. Beim Übergang zur Schichtstruktur lassen sich die einzelnen Teilschichten wie in Abbildung 59 übereinander anordnen, wobei auch hier wiederum eine Ordnungsvariante realisierbar wird.

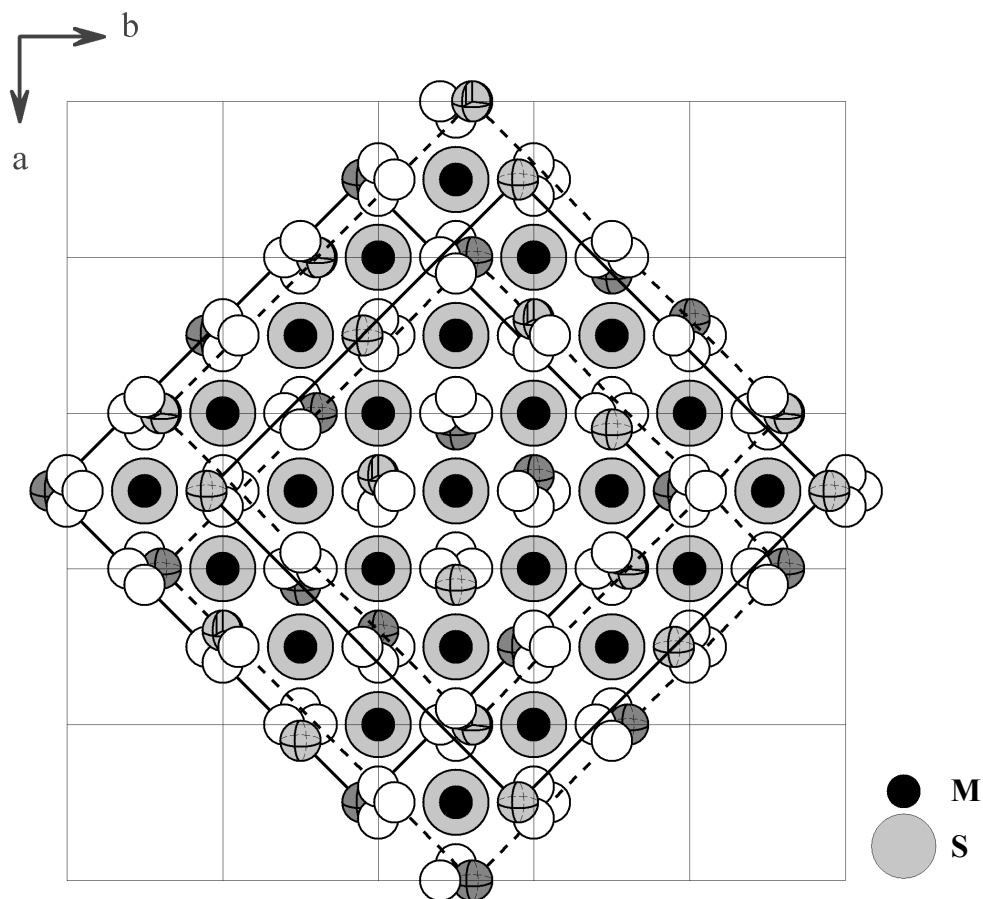


Abb. 59: $M_3OF_3S_2$: Beispiel für eine mögliche Ausordnungsvariante, bei der vier Leichtanionenschichten parallel (001) übereinandergestellt sind. Die kleinen grauen Kreise sind mit O^{2-} , die kleinen leeren Kreise mit F^- besetzt

3.2.3.6 Strukturdaten für die Oxidfluoridsulfide $M_3OF_3S_2$

(M = Y, Ho, Tm); Beschreibung in I4/mmm

Tab. 31: Kristallographische Daten für die Oxidfluoridsulfide $M_3OF_3S_2$ (M = Y, Ho, Tm) und deren Bestimmung

| | $Y_3OF_3S_2$ | $Ho_3OF_3S_2$ | $Tm_3OF_3S_2$ |
|---|--|--|--|
| Kristallographische Daten | | | |
| Kristallsystem: | | tetragonal | |
| Raumgruppe: | | I4/mmm (Nr. 139) | |
| Gitterkonstanten, a / pm: | 384,19(3) | 383,45(3) | 380,12(3) |
| c / pm: | 1898,12(17) | 1894,39(17) | 1889,47(17) |
| Zahl der Formeleinheiten (Z): | | 2 | |
| berechnete Dichte (D_x / g cm ⁻³): | 4,787 | 7,534 | 7,833 |
| molares Volumen: (V_m / cm ³ mol ⁻¹) | 84,359 | 83,869 | 82,205 |
| Messparameter | | | |
| Messgerät: | | Einkristalldiffraktometer IPDS | |
| verwendete Strahlung: | | Mo-K α (Graphitmonochromator; $\lambda = 71,07$ pm) | |
| F(000): | 368 | 536 | 548 |
| Messbereich: | $-5 \leq h \leq 5$ $-5 \leq k \leq 5$ $-28 \leq l \leq 28$ | $-5 \leq h \leq 5$ $-5 \leq k \leq 5$ $-28 \leq l \leq 28$ | $-5 \leq h \leq 5$ $-5 \leq k \leq 5$ $-28 \leq l \leq 28$ |
| Messgrenze ($2\Theta_{max}$ / grd): | 65,94 | 65,59 | 65,47 |
| Absorptionskoeffizient (μ / mm ⁻¹): | 31,52 | 42,90 | 49,05 |
| Datenreduktion | | | |
| gemessene Reflexe: | 2036 | 1974 | 1915 |
| davon symmetrieunabhängig: | 197 | 193 | 188 |
| Absorptionskorrektur: | | Programm X-SHAPE [11] | |
| R_{int} , R_σ : | 0,060; 0,024 | 0,071; 0,029 | 0,040; 0,016 |
| Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$: | 156 | 176 | 173 |
| Strukturverfeinerung | | | |
| Strukturlösung und -verfeinerung: | | Programmpaket SHELX-97 [13] | |
| R_1 (mit 4σ -Schranke): | 0,035 (0,028) | 0,031 (0,027) | 0,026 (0,024) |
| w R_2 : | 0,068 | 0,067 | 0,045 |
| Goof: | 1,087 | 1,059 | 1,130 |
| Restelektronendichten, ($\rho(e^-)$ in 10^{-6} pm ⁻³) | max: 0,92 min: -0,86 | max: 2,03 min: -2,45 | max: 3,03 min: -2,72 |

Tab. 32: Lageparameter für die Oxidfluoridsulfide $M_3OF_3S_2$ ($M = Y, Ho, Tm$) in der Raumgruppe $I4/mmm$

| Atom | Lage | x / a | y / b | z / c |
|---------------------------------|-------|-------|----------|------------|
| $Y_3OF_3S_2$ | | | | |
| Y1 | (2a) | 0 | 0 | 0 |
| Y2 | (4e) | 0 | 0 | 0,34521(5) |
| F/O ^{a)} | (16n) | 0 | 0,386(2) | 0,4352(3) |
| S | (4e) | 0 | 0 | 0,1943(1) |
| $Ho_3OF_3S_2$ | | | | |
| Ho1 | (2a) | 0 | 0 | 0 |
| Ho2 | (4e) | 0 | 0 | 0,34454(4) |
| F/O ^{a)} | (16n) | 0 | 0,384(3) | 0,4353(4) |
| S | (4e) | 0 | 0 | 0,1940(2) |
| $Tm_3OF_3S_2$ | | | | |
| Tm1 | (2a) | 0 | 0 | 0 |
| Tm2 | (4e) | 0 | 0 | 0,34449(4) |
| F/O ^{a)} | (16n) | 0 | 0,386(3) | 0,4348(4) |
| S | (4e) | 0 | 0 | 0,1943(2) |

^{a)} fixiertes Besetzungsverhältnis: F : O = 3 : 1 bei vorgegebener Halbbesetzung der 16n-Lage mit 8 Leichtanionen.

Tab. 33: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für die Oxidfluoridsulfide $M_3OF_3S_2$ ($M = Y, Ho, Tm$) in der Raumgruppe $I4/mmm$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|---------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $Y_3OF_3S_2$ | | | | | | |
| Y1 | 245(4) | U_{11} | 361(7) | 0 | 0 | 0 |
| Y2 | 234(4) | U_{11} | 278(5) | 0 | 0 | 0 |
| F/O ^{a)} | 169(26) | 439(39) | 315(25) | -127(24) | 0 | 0 |
| S | 193(6) | U_{11} | 240(8) | 0 | 0 | 0 |
| $Ho_3OF_3S_2$ | | | | | | |
| Ho1 | 149(3) | U_{11} | 292(6) | 0 | 0 | 0 |
| Ho2 | 123(3) | U_{11} | 198(4) | 0 | 0 | 0 |
| F/O ^{a)} | 130(33) | 272(46) | 277(34) | -116(32) | 0 | 0 |
| S | 73(7) | U_{11} | 202(12) | 0 | 0 | 0 |
| $Tm_3OF_3S_2$ | | | | | | |
| Tm1 | 150(4) | U_{11} | 208(6) | 0 | 0 | 0 |
| Tm2 | 103(3) | U_{11} | 91(4) | 0 | 0 | 0 |
| F/O ^{a)} | 69(37) | 201(48) | 103(35) | -111(32) | 0 | 0 |
| S | 62(9) | U_{11} | 69(13) | 0 | 0 | 0 |

^{a)} fixiertes Besetzungsverhältnis: F : O = 3 : 1 bei vorgegebener Halbbesetzung der 16n-Lage mit 8 Leichtanionen.

Tab. 34: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) und Winkel (\sphericalangle /grd) in den Oxidfluoridsulfiden $M_3OF_3S_2$ (M = Y, Ho, Tm) in der Raumgruppe $I4/mmm$

| Abstände | | M = Y d / pm | M = Ho d / pm | M = Tm d / pm |
|----------------|---------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| M1 – F/O | (8 \times) | 232,3 | 231,9 | 230,6 |
| M1 – S | (2 \times) | 368,8 | 367,5 | 367,1 |
| M2 – F/O | (2 \times) | 226,2 | 226,4 | 225,0 |
| M2 – F/O' | (2 \times) | 291,2 | 292,2 | 289,1 |
| M2 – S | (4 \times) | 281,8 | 280,8 | 278,6 |
| M2 – S' | (1 \times) | 286,4 | 285,2 | 283,8 |
| M1 – M1 | (4 \times) | 384,2 | 383,5 | 380,1 |
| M1 – M2 | (8 \times) | 400,2 | 400,3 | 398,2 |
| M2 – M2 | (4 \times) | 384,2 | 383,5 | 380,1 |
| M2 – M1 | (4 \times) | 400,2 | 400,3 | 398,2 |
| Winkel | | \sphericalangle / grd | \sphericalangle / grd | \sphericalangle / grd |
| M1 – F/O – M1 | (1 \times) | 111,6 | 111,6 | 111,0 |
| M1 – F/O – M2 | (2 \times) | 121,6 | 121,8 | 121,8 |
| M1 – F/O – M2' | (2 \times) | 99,1 | 99,5 | 99,1 |
| M2 – F/O – M2 | (1 \times) | 94,6 | 94,1 | 93,9 |
| M2 – S – M2 | (4 \times) | 85,9 | 86,1 | 86,0 |
| M2 – S – M2' | (4 \times) | 105,4 | 105,1 | 105,3 |
| M2 – S – M2'' | (2 \times) | 149,1 | 149,9 | 149,5 |

Tab. 35: Motive der gegenseitigen Zuordnung in der $M_3OF_3S_2$ -Struktur (Raumgruppe: $I4/mmm$)

| | F/O | S | CN |
|----|---------------|-------|-------|
| M1 | 8 / 2 | 0 / 0 | 8 |
| M2 | 2 + 2 / 1 + 1 | 5 / 5 | 7 + 2 |
| CN | 3 + 1 | 5 | |

3.2.3.7 Strukturdaten für die Oxidfluoridsulfide $M_3OF_3S_2$

(M = Y, Ho, Tm); Beschreibung in P222

Tab. 36: Kristallographische Daten für die Oxidfluoridsulfide $M_3OF_3S_2$ (M = Y, Ho, Tm) und deren Bestimmung

| | $Y_3OF_3S_2$ | $Ho_3OF_3S_2$ | $Tm_3OF_3S_2$ |
|---|--|---------------------------|---------------------------|
| Kristallographische Daten | | | |
| Kristallsystem: | orthorhombisch | | |
| Raumgruppe: | P222 (Nr. 16) | | |
| Gitterkonstanten, a / pm: | 542,97(5) | 541,83(5) | 537,28(5) |
| b / pm: | 543,68(5) | 542,74(5) | 537,86(5) |
| c / pm: | 1898,12(17) | 1894,39(17) | 1889,47(17) |
| Zahl der Formeleinheiten (Z): | 4 | | |
| berechnete Dichte (D_x / g cm ⁻³): | 4,787 | 7,534 | 7,833 |
| molares Volumen: (V_m / cm ³ mol ⁻¹) | 84,358 | 83,870 | 82,204 |
| Messparameter | | | |
| Messgerät: | Einkristalldiffraktometer IPDS | | |
| verwendete Strahlung: | Mo-K α (Graphitmonochromator; $\lambda = 71,07$ pm) | | |
| F(000): | 736 | 1072 | 1096 |
| Messbereich: | $-8 \leq h \leq 8$ | $-7 \leq h \leq 7$ | $-8 \leq h \leq 8$ |
| | $-8 \leq k \leq 8$ | $-7 \leq k \leq 7$ | $-8 \leq k \leq 8$ |
| | $-29 \leq l \leq 29$ | $-26 \leq l \leq 26$ | $-28 \leq l \leq 28$ |
| Messgrenze ($2\Theta_{max}$ / grd): | 65,91 | 60,29 | 65,81 |
| Absorptionskoeffizient (μ / mm ⁻¹): | 31,52 | 42,90 | 49,05 |
| Datenreduktion | | | |
| gemessene Reflexe: | 8264 | 6543 | 10092 |
| davon symmetrieunabhängig: | 2073 | 1540 | 2047 |
| Absorptionskorrektur: | Programm X-SHAPE [11] | | |
| R_{int} ; R_σ : | 0,089; 0,072 | 0,052; 0,033 | 0,048; 0,036 |
| Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$: | 407 | 525 | 512 |
| Strukturverfeinerung | | | |
| Strukturlösung und -verfeinerung: | Programmpaket SHELX-97 [13] | | |
| R_1 (mit 4σ -Schranke): | 0,144 (0,030) | 0,078 (0,034) | 0,089 (0,031) |
| w R_2 : | 0,071 | 0,117 | 0,102 |
| Flack-x-Parameter (mit esd): | 0,21 (0,09) ^{a)} | 0,41 (0,10) ^{a)} | 0,49 (0,10) ^{a)} |
| Goof: | 0,596 | 0,821 | 0,664 |
| Extinktion (g / 10 ⁻⁴): | 73(3) | 43(3) | 91(3) |
| Elektronendichten, max: | 0,91 | 2,24 | 2,10 |
| ($\rho(e^-)$ in 10 ⁻⁶ pm ⁻³) min: | -0,83 | -2,37 | -1,98 |

^{a)} daher Verfeinerung als Inversionszwilling.

Tab. 37: Lageparameter für die Oxidfluoridsulfide $M_3OF_3S_2$ ($M = Y, Ho, Tm$) in der Raumgruppe P222

| Atom | Lage | x / a | y / b | z / c |
|---|------|---------------|---------------|---------------|
| $Y_3OF_3S_2$ | | | | |
| Y1 | (1a) | 0 | 0 | 0 |
| Y2 | (1e) | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 0 |
| Y3 | (1f) | $\frac{1}{2}$ | 0 | $\frac{1}{2}$ |
| Y4 | (1g) | 0 | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ |
| Y5 | (2q) | 0 | 0 | 0,3457(1) |
| Y6 | (2r) | $\frac{1}{2}$ | 0 | 0,1540(1) |
| Y7 | (2s) | 0 | $\frac{1}{2}$ | 0,1557(1) |
| Y8 | (2t) | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 0,3444(1) |
| F1/O | (4u) | 0,256(6) | 0,753(6) | 0,064(1) |
| F2/O | (4u) | 0,283(6) | 0,208(6) | 0,070(1) |
| F3/O | (4u) | 0,301(3) | 0,701(2) | 0,4378(8) |
| F4/O | (4u) | 0,188(3) | 0,185(2) | 0,4359(7) |
| S1 | (2q) | 0 | 0 | 0,1950(3) |
| S2 | (2s) | 0 | $\frac{1}{2}$ | 0,3046(3) |
| S3 | (2r) | $\frac{1}{2}$ | 0 | 0,3045(3) |
| S4 | (2t) | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 0,1951(3) |
| <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> | | | | |
| $Ho_3OF_3S_2$ | | | | |
| Ho1 | (1a) | 0 | 0 | 0 |
| Ho2 | (1e) | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 0 |
| Ho3 | (1f) | $\frac{1}{2}$ | 0 | $\frac{1}{2}$ |
| Ho4 | (1g) | 0 | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ |
| Ho5 | (2q) | 0 | 0 | 0,34520(6) |
| Ho6 | (2r) | $\frac{1}{2}$ | 0 | 0,15529(6) |
| Ho7 | (2s) | 0 | $\frac{1}{2}$ | 0,15491(6) |
| Ho8 | (2t) | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 0,34536(6) |
| F1/O | (4u) | 0,214(3) | 0,263(2) | 0,0630(7) |
| F2/O | (4u) | 0,319(2) | 0,809(2) | 0,0621(7) |
| F3/O | (4u) | 0,315(3) | 0,687(2) | 0,4360(7) |
| F4/O | (4u) | 0,213(3) | 0,185(2) | 0,4369(6) |
| S1 | (2q) | 0 | 0 | 0,1949(3) |
| S2 | (2s) | $\frac{1}{2}$ | 0 | 0,3055(3) |
| S3 | (2r) | 0 | $\frac{1}{2}$ | 0,3047(3) |
| S4 | (2t) | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 0,1947(3) |

Tab. 37: (Fortsetzung)

| Atom | Lage | x / a | y / b | z / c |
|--|------|----------|----------|------------|
| Tm₃OF₃S₂ | | | | |
| Tm1 | (1a) | 0 | 0 | 0 |
| Tm2 | (1e) | 1/2 | 1/2 | 0 |
| Tm3 | (1f) | 1/2 | 0 | 1/2 |
| Tm4 | (1g) | 0 | 1/2 | 1/2 |
| Tm5 | (2q) | 0 | 0 | 0,34530(6) |
| Tm6 | (2r) | 1/2 | 0 | 0,15529(6) |
| Tm7 | (2s) | 0 | 1/2 | 0,15506(6) |
| Tm8 | (2t) | 1/2 | 1/2 | 0,34436(6) |
| F1/O | (4u) | 0,266(2) | 0,245(2) | 0,0621(8) |
| F2/O | (4u) | 0,210(3) | 0,700(3) | 0,0711(8) |
| F3/O | (4u) | 0,201(3) | 0,790(2) | 0,4364(8) |
| F4/O | (4u) | 0,288(2) | 0,294(3) | 0,4393(8) |
| S1 | (2q) | 0 | 0 | 0,1925(3) |
| S2 | (2s) | 1/2 | 0 | 0,3080(3) |
| S3 | (2r) | 0 | 1/2 | 0,3072(3) |
| S4 | (2t) | 1/2 | 1/2 | 0,1924(3) |

Tab. 38: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für die Oxidfluorid-sulfide M₃OF₃S₂ (M = Y, Ho, Tm) in der Raumgruppe P222

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Y₃OF₃S₂ | | | | | | |
| Y1 | 496(37) | 375(19) | 291(14) | 0 | 0 | 0 |
| Y2 | 186(18) | 63(8) | 112(7) | 0 | 0 | 0 |
| Y3 | 245(27) | 318(16) | 300(14) | 0 | 0 | 0 |
| Y4 | 150(24) | 406(20) | 554(21) | 0 | 0 | 0 |
| Y5 | 285(17) | 235(8) | 208(7) | 0 | 0 | -20(18) |
| Y6 | 226(16) | 278(9) | 203(7) | 0 | 0 | 59(18) |
| Y7 | 228(17) | 258(9) | 312(10) | 0 | 0 | -6(18) |
| Y8 | 271(19) | 253(9) | 328(10) | 0 | 0 | 130(17) |
| F1/O | 1230(265) | 1564(290) | 110(50) | -181(110) | -78(102) | 1289(260) |
| F2/O | 1398(276) | 999(165) | 312(96) | 3(105) | 59(123) | -636(189) |
| F3/O | 282(72) | 246(48) | 597(73) | -261(50) | 455(61) | -185(46) |
| F4/O | 355(74) | 146(34) | 291(49) | -52(36) | 40(45) | -28(41) |

Tab. 38: (Fortsetzung)

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Y₃OF₃S₂ | | | | | | |
| S1 | 267(47) | 230(23) | 325(25) | 0 | 0 | 84(40) |
| S2 | 257(46) | 263(24) | 294(23) | 0 | 0 | -51(43) |
| S3 | 221(42) | 251(23) | 251(21) | 0 | 0 | -56(40) |
| S4 | 272(47) | 243(23) | 289(23) | 0 | 0 | 106(38) |
| Ho₃OF₃S₂ | | | | | | |
| Ho1 | 168(11) | 142(5) | 245(7) | 0 | 0 | 0 |
| Ho2 | 313(15) | 265(7) | 325(9) | 0 | 0 | 0 |
| Ho3 | 224(13) | 301(7) | 276(8) | 0 | 0 | 0 |
| Ho4 | 289(13) | 270(7) | 226(8) | 0 | 0 | 0 |
| Ho5 | 245(8) | 225(4) | 242(6) | 0 | 0 | 7(7) |
| Ho6 | 226(8) | 210(4) | 260(6) | 0 | 0 | 10(7) |
| Ho7 | 227(8) | 221(4) | 238(6) | 0 | 0 | 42(7) |
| Ho8 | 212(8) | 197(4) | 211(5) | 0 | 0 | 4(6) |
| F1/O | 206(78) | 390(59) | 38(38) | 19(43) | 90(48) | 110(53) |
| F2/O | 101(65) | 376(43) | 446(66) | 1(54) | 25(57) | 50(45) |
| F3/O | 396(83) | 250(38) | 274(58) | 62(48) | 14(58) | 121(47) |
| F4/O | 361(80) | 260(36) | 263(56) | 150(46) | 177(55) | 177(47) |
| S1 | 82(29) | 186(18) | 221(25) | 0 | 0 | 46(32) |
| S2 | 165(31) | 105(15) | 160(22) | 0 | 0 | -26(32) |
| S3 | 170(32) | 142(16) | 134(22) | 0 | 0 | 88(33) |
| S4 | 111(29) | 100(15) | 178(23) | 0 | 0 | 11(30) |
| Tm₃OF₃S₂ | | | | | | |
| Tm1 | 185(7) | 201(8) | 214(6) | 0 | 0 | 0 |
| Tm2 | 200(7) | 303(10) | 179(6) | 0 | 0 | 0 |
| Tm3 | 249(8) | 227(9) | 273(7) | 0 | 0 | 0 |
| Tm4 | 218(8) | 180(8) | 266(7) | 0 | 0 | 0 |
| Tm5 | 205(5) | 207(6) | 214(4) | 0 | 0 | 51(5) |
| Tm6 | 173(5) | 202(5) | 185(4) | 0 | 0 | -8(5) |
| Tm7 | 240(6) | 206(6) | 258(5) | 0 | 0 | -31(5) |
| Tm8 | 201(5) | 218(6) | 219(4) | 0 | 0 | 10(5) |
| F1/O | 256(63) | 99(46) | 229(63) | -101(47) | 15(56) | 174(44) |
| F2/O | 616(90) | 883(102) | 231(59) | 556(71) | 93(61) | 548(80) |
| F3/O | 368(58) | 264(57) | 570(83) | 338(64) | 372(64) | 146(54) |
| F4/O | 206(51) | 364(67) | 486(72) | -297(65) | -110(55) | 238(51) |
| S1 | 246(29) | 243(31) | 166(19) | 0 | 0 | 1(30) |
| S2 | 197(26) | 211(29) | 123(17) | 0 | 0 | 152(28) |
| S3 | 175(25) | 164(26) | 156(18) | 0 | 0 | -67(25) |
| S4 | 137(23) | 146(25) | 182(19) | 0 | 0 | 117(23) |

Tab. 39: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) in den Oxidfluoridsulfiden $M_3OF_3S_2$ (M = Y, Ho, Tm) in der Raumgruppe P222

| Abstände | | M = Y d / pm | M = Ho d / pm | M = Tm d / pm |
|-----------|------|-----------------|------------------|------------------|
| M1 – F1/O | (4×) | 227,9 | 219,2 | 227,1 |
| M1 – F2/O | (4×) | 232,4 | 233,4 | 238,4 |
| M2 – F1/O | (4×) | 225,9 | 227,1 | 220,0 |
| M2 – F2/O | (4×) | 238,1 | 234,1 | 232,2 |
| M3 – F3/O | (4×) | 228,1 | 220,3 | 226,1 |
| M3 – F4/O | (4×) | 231,6 | 231,5 | 230,2 |
| M4 – F3/O | (4×) | 229,1 | 232,7 | 222,2 |
| M4 – F4/O | (4×) | 233,6 | 238,4 | 224,6 |
| M5 – F4/O | (2×) | 223,3 | 231,5 | 232,5 |
| M5 – S2 | (2×) | 282,5 | 281,2 | 277,7 |
| M5 – S3 | (2×) | 282,9 | 282,0 | 278,4 |
| M5 – S1 | (1×) | 286,5 | 284,7 | 288,7 |
| M5 – F3/O | (2×) | 289,3 | 295,9 | 283,7 |
| M6 – F1/O | (2×) | 228,4 | 227,0 | 275,0 |
| M6 – S1 | (2×) | 282,4 | 281,1 | 277,7 |
| M6 – S4 | (2×) | 282,8 | 281,5 | 277,9 |
| M6 – S2 | (1×) | 285,9 | 284,6 | 288,5 |
| M6 – F2/O | (2×) | 255,0 | 273,8 | 253,3 |
| M7 – S4 | (2×) | 281,6 | 281,2 | 277,8 |
| M7 – S1 | (2×) | 281,9 | 281,7 | 278,1 |
| M7 – S3 | (1×) | 282,4 | 283,8 | 287,5 |
| M7 – F1/O | (2×) | 262,3 | 245,6 | 264,7 |
| M7 – F2/O | (2×) | 274,5 | 298,2 | 224,1 |
| M8 – F3 | (2×) | 234,6 | 223,2 | 283,5 |
| M8 – S3 | (2×) | 281,9 | 281,7 | 277,7 |
| M8 – S2 | (2×) | 282,1 | 281,7 | 277,6 |
| M8 – S4 | (1×) | 283,4 | 285,4 | 287,1 |
| M8 – F4/O | (2×) | 297,0 | 288,9 | 239,6 |

Tab. 39: (Fortsetzung)

| Abstände | | M = Y d / pm | M = Ho d / pm | M = Tm d / pm |
|-----------|------|-----------------|------------------|------------------|
| F1/O – M2 | (1×) | 225,9 | 219,2 | 220,0 |
| F1/O – M1 | (1×) | 227,9 | 234,1 | 227,1 |
| F1/O – M6 | (1×) | 255,0 | 245,6 | 253,3 |
| F1/O – M7 | (1×) | 262,3 | 273,8 | 264,7 |
| F2/O – M6 | (1×) | 228,4 | 227,0 | 222,4 |
| F2/O – M1 | (1×) | 232,4 | 227,1 | 232,2 |
| F2/O – M2 | (1×) | 238,1 | 233,4 | 238,4 |
| F2/O – M7 | (1×) | 274,5 | 298,2 | 275,0 |
| F3/O – M3 | (1×) | 228,1 | 223,2 | 224,6 |
| F3/O – M4 | (1×) | 229,3 | 231,5 | 230,2 |
| F3/O – M8 | (1×) | 234,6 | 232,7 | 232,4 |
| F3/O – M5 | (1×) | 289,3 | 295,9 | 283,5 |
| F4/O – M2 | (1×) | 223,3 | 220,3 | 222,2 |
| F4/O – M1 | (1×) | 231,6 | 231,5 | 226,1 |
| F4/O – M6 | (1×) | 233,6 | 238,4 | 239,6 |
| F4/O – M7 | (1×) | 297,0 | 288,9 | 283,7 |
| S1 – M7 | (2×) | 281,9 | 281,1 | 277,7 |
| S1 – M6 | (2×) | 282,4 | 281,7 | 278,1 |
| S1 – M5 | (1×) | 286,0 | 284,7 | 288,7 |
| S2 – M7 | (2×) | 282,1 | 281,2 | 277,6 |
| S2 – M6 | (2×) | 282,5 | 281,7 | 277,7 |
| S2 – M5 | (1×) | 285,9 | 284,6 | 288,5 |
| S3 – M8 | (2×) | 281,9 | 281,7 | 277,7 |
| S3 – M7 | (1×) | 282,4 | 282,0 | 287,5 |
| S3 – M5 | (2×) | 282,9 | 283,8 | 278,4 |
| S4 – M7 | (2×) | 282,1 | 281,2 | 277,8 |
| S4 – M6 | (2×) | 282,5 | 281,5 | 277,9 |
| S4 – M8 | (1×) | 285,9 | 285,4 | 287,1 |

Tab. 40: Ausgewählte interatomare Winkel (φ /grad) in den Oxidfluoridsulfiden
 $M_3OF_3S_2$ (M = Y, Ho, Tm) in der Raumgruppe I4/mmm

| Winkel | | M = Y | M = Ho | M = Tm |
|----------------|------|------------------|------------------|------------------|
| | | φ / grad | φ / grad | φ / grad |
| M1 – F1/O – M2 | (1×) | 115,7 | 118,5 | 116,5 |
| M1 – F1/O – M6 | (1×) | 111,3 | 115,5 | 111,7 |
| M2 – F1/O – M6 | (1×) | 112,1 | 112,7 | 114,3 |
| M1 – F2/O – M2 | (1×) | 109,5 | 112,8 | 107,8 |
| M1 – F2/O – M6 | (1×) | 120,0 | 123,6 | 121,9 |
| M2 – F2/O – M6 | (1×) | 117,7 | 120,6 | 119,9 |
| M3 – F3/O – M4 | (1×) | 114,3 | 111,4 | 113,4 |
| M3 – F3/O – M8 | (1×) | 120,3 | 122,8 | 120,7 |
| M4 – F3/O – M8 | (1×) | 119,7 | 122,1 | 118,2 |
| M3 – F4/O – M4 | (1×) | 111,4 | 113,4 | 116,0 |
| M3 – F4/O – M5 | (1×) | 122,0 | 124,2 | 117,6 |
| M4 – F4/O – M5 | (1×) | 122,8 | 116,5 | 119,1 |
| M5 – S1 – M6 | (2×) | 106,0 | 105,5 | 104,7 |
| M5 – S1 – M7 | (2×) | 105,3 | 105,6 | 104,7 |
| M6 – S1 – M6 | (1×) | 148,0 | 149,0 | 150,7 |
| M6 – S1 – M7 | (4×) | 85,8 | 85,9 | 86,3 |
| M7 – S1 – M7 | (1×) | 149,3 | 148,8 | 150,5 |
| M5 – S2 – M5 | (1×) | 147,9 | 149,0 | 150,6 |
| M5 – S2 – M6 | (2×) | 106,0 | 105,5 | 104,7 |
| M5 – S2 – M8 | (4×) | 85,8 | 85,9 | 86,4 |
| M6 – S2 – M8 | (2×) | 105,5 | 105,6 | 104,3 |
| M8 – S2 – M8 | (1×) | 148,9 | 148,9 | 151,3 |
| M5 – S3 – M5 | (1×) | 147,9 | 148,4 | 150,0 |
| M5 – S3 – M7 | (2×) | 106,1 | 105,8 | 105,0 |
| M5 – S3 – M8 | (4×) | 85,7 | 85,7 | 86,3 |
| M7 – S3 – M8 | (2×) | 105,6 | 105,9 | 106,0 |
| M8 – S3 – M8 | (1×) | 148,8 | 148,3 | 150,7 |
| M6 – S4 – M6 | (1×) | 148,0 | 149,2 | 150,8 |
| M6 – S4 – M7 | (4×) | 85,8 | 85,9 | 86,3 |
| M6 – S4 – M8 | (2×) | 106,0 | 105,4 | 104,6 |
| M7 – S4 – M7 | (1×) | 149,2 | 148,9 | 150,6 |
| M7 – S4 – M8 | (2×) | 105,4 | 105,6 | 104,7 |

Tab. 41: Motive der gegenseitigen Zuordnung in der $M_3OF_3S_2$ -Struktur
(Raumgruppe: P222)

| | F1/O | F2/O | F3/O | F4/O | S1 | S2 | S3 | S4 | CN |
|----|---------|---------|---------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|
| M1 | 4/1 | 4/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 8 |
| M2 | 4/1 | 4/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 8 |
| M3 | 0/0 | 0/0 | 4/1 | 4/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 8 |
| M4 | 0/0 | 0/0 | 4/1 | 4/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 8 |
| M5 | 0/0 | 0/0 | 2/1 | 0+2/0+1 | 1/1 | 2/2 | 2/2 | 0/0 | 7+2 |
| M6 | 2/1 | 0+2/0+1 | 0/0 | 0/0 | 2/2 | 1/1 | 0/0 | 2/2 | 7+2 |
| M7 | 0+2/0+1 | 2/1 | 0/0 | 0/0 | 2/2 | 0/0 | 1/1 | 2/2 | 7+2 |
| M8 | 0/0 | 0/0 | 0+2/0+1 | 2/0 | 0/0 | 2/2 | 2/2 | 1/1 | 7+2 |
| CN | 3+1 | 3+1 | 3+1 | 3+1 | 5 | 5 | 5 | 5 | |

3.3 Oxidfluoride $M_5O_4F_7$ mit *Vernier*-Phasen-Struktur

3.3.1 Vorbemerkungen

In den Kristallstrukturen der Selten-Erd(III)-Oxidfluoridsulfide, welche in Kapitel 3.2 vorgestellt wurden, sind Strukturelemente vorhanden, die eine Gemischtbesetzung von Teilchenlagen durch Fluorid- und Oxid-Ionen aufweisen. Diese Gemischtbesetzung der leichtanionenhaltigen Strukturbereiche ermöglicht die Bildung von rein dreiwertigen Selten-Erd-Verbindungen. Neben diesen strukturbildenden Baueinheiten liegen schwefelhaltige Teilbereiche vor, welche die leichtanionenhaltigen Strukturabschnitte von einander abtrennen und so mögliche übergeordnete Ausordnungsmuster innerhalb der fluorid- und oxidhaltigen Strukturbereiche in einer Gesamtstruktur stören können. Genauer lassen sich diese Störungen oder Strukturausordnungsfreiräume durch die ungeordnete Verschiebung von gemischtbesetzten leichtanionenhaltigen Strukturbereichen verstehen, die durch schwefelhaltige Strukturbereiche voneinander getrennt vorliegen und so keinen unmittelbaren Einfluss auf die gesamte Kristallstruktur ausüben. Im Gegensatz hierzu stehen die schwefelfreien Selten-Erd(III)-Oxidfluoride [54] die bei der Untersuchung des Stoffsystems, Selten-Erd-Sesquioxid (M_2O_3) und Selten-Erd-Fluorid (MF_3) beobachtet werden, wobei der Übergang von den (sauerstoffhaltigen) Selten-Erd-Oxidfluoriden (MOF) zu den (sauerstofffreien) Selten-Erd-Trifluoriden MF_3 diskrete Zusammensetzungen aufweist, die offenbar eine gewisse Phasenbreite $MO_{1-x}F_{1+2x}$ [55, 56] hinsichtlich des Sauerstoff-Fluor-Verhältnisses besitzen. Die in der Literatur zum Teil als feste Lösungen bezeichneten Verbindungen wurden zumeist mit der Hilfe von Röntgenbeugungsuntersuchungen anhand von Pulverproben untersucht und charakterisiert. Dabei zeigte sich, dass die erhaltenen Phasen nicht vollständig durch ein klassisches Strukturmodell, welches die topologischen Eigenschaften eindeutig festlegt, beschrieben werden können, sondern ebenfalls wie bei den Selten-Erd-Oxidfluoridsulfiden über Strukturbereiche verfügen, die einem klassischen Kristallstrukturmodell widersprechen, indem zum Einen gemischtbesetzte Teilchenpositionen auftreten, und zum Anderen teils inkommensurable Kristallstrukturen vorliegen, die sich nur über zusätzliche Strukturparameter beschreiben lassen. Bei den im Folgenden beschriebenen Selten-

Erd(III)-Oxidfluoriden der Zusammensetzung $M_5O_4F_7$ ($M = \text{Gd, Yb}$) handelt es sich um Verbindungen, deren Strukturbestimmungen aufgrund gesammelter Daten von entsprechenden Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen erfolgte, wobei sich zeigt, dass ein übergeordnetes inkommensurables Verhalten der Strukturparameter nicht ausgeschlossen werden kann.

3.3.2 Synthese der Selten-Erd(III)-Oxidfluoride $M_5O_4F_7$ ($M = \text{Gd, Y, Yb}$)

Die Oxidfluoride mit der Zusammensetzung $M_5O_4F_7$ ($M = \text{Gd, Y, Yb}$) wurden bei der Umsetzung von Selten-Erd-Trifluorid (MF_3) mit dem entsprechenden Selten-Erd-Sesquioxid (M_2O_3) im molaren Verhältnis von 7 : 4 bei 850°C in mit Kieselglas ummantelten Tantalampullen innerhalb von sieben Tagen gemäß Gleichung (5) gezielt erhalten:



Diese Verbindungen fallen aber auch bei Versuchen zur Synthese schwefelärmerer Selten-Erd-Oxidfluoridsulfide als $\text{M}_6\text{O}_2\text{F}_8\text{S}_3$, $\text{M}_3\text{OF}_5\text{S}$ oder $\text{M}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ an, wenn Selten-Erd-Trifluorid (MF_3) mit dem entsprechenden Selten-Erd-Sesquioxid (M_2O_3) im großen Überschuss eingesetzt werden. Auch hier mobilisiert die Zugabe von Natriumchlorid als Flussmittel in äquimolaren Mengen die Edukte und sorgt für eine schnellere Umsetzung. Nach beendeter Reaktion lässt sich das Flussmittel durch Waschen mit Wasser leicht entfernen. Zurück bleibt ein rasenartig verfilztes Produkt, dessen einzelne, fast farblose, transparente Kristalle einen nadel- bis faserförmigen Habitus zeigen. Je ein Kristall wurde pro Verbindung $M_5O_4F_7$ ($M = \text{Gd, Yb}$) ausgewählt und auf dem IPDS-Diffraktometer vermessen. Die gesammelten Daten und die Ergebnisse der Strukturbestimmungen sind in dem Kapitel 3.3.3 angegeben.

3.3.3 Strukturbeschreibung der Oxidfluoride $M_5O_4F_7$ (M = Gd, Y, Yb)

Bisherige Untersuchungen an sogenannten *Vernier*-Phasen [57] (*Vernier* engl. f. Nonius) in den Systemen Selten-Erd-Element (M), Sauerstoff (O) und Fluor (F) ergaben eine ganze Reihe von Verbindungen mit folgenden unterschiedlichen Zusammensetzungen: $M_3O_2F_5$ (M = Lu [58]), $M_5O_4F_7$ (M = Y [59]), $M_6O_5F_8$ (M = Y [59]), $M_7O_6F_9$ (M = Y [59]) und $M_{17}O_{14}F_{23}$ (M = Y [59]). Diese Verbindungen erlauben die Beschreibung ihrer Kristallstrukturen (siehe Abb. 60) anhand klassischer Kristallstrukturmodelle, welche unter Anwendung konventioneller Kristallstrukturlösungsverfahren bestimmt wurden. Im Gegensatz hierzu stehen die *Vernier*-artigen Phasen (z. B. $(YO_{1-\Delta}F_{\Delta})F_{1+\Delta}$; $\Delta = 0,174$ [60]), die sich nur über Modelle modulierter und inkommensurabler Kristallstrukturen erfassen lassen. Dabei handelt es sich bei *Vernier*-Phasen im Allgemeinen um eindimensionale Überstrukturen der CaF_2 -Typ-Subzelle, wobei die Selten-Erd(III)-Kationen (M^{3+}) leicht von den idealen Lagen der CaF_2 -Struktur wegverlagert sind. Die Verbindungen mit der Zusammensetzung $M_5O_4F_7$ (M = Gd, Yb) wurden über Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen charakterisiert und die erhaltenen Daten in der orthorhombischen Raumgruppe $Abm2$ (Nr. 39) verfeinert. Die dabei erhaltenen Kristallstrukturmodelle zeigen sich isotyp zu dem der schon bekannten Yttrium-Verbindung $Y_5O_4F_7$ [59]. Die Kristallstruktur verfügt über drei Kationen-Lagen, die jeweils unterschiedlich koordiniert sind. M1 ist von acht Leichtanionen koordiniert. Diese sind in einem verzerrten quadratischen Prisma (CaF_2 -Typ) angeordnet und bauen das Koordinationspolyeder mit Abständen vom Zentralteilchen von 228 pm bis 276 pm in der Gadolinium und mit 217 pm bis 287 pm in der Ytterbium-Verbindung auf (siehe Abb. 62). In der Umgebung von M2 befinden sich hingegen nur sieben Leichtanionen mit Abständen zwischen 222 pm und 238 pm (in $Gd_5O_4F_7$) bzw. 220 pm bis 229 pm (in $Yb_5O_4F_7$) vom Zentralteilchen $(M2)^{3+}$. M3 ist wie M1 achtfach von Leichtanionen koordiniert, und zwar mit Abständen zwischen 227 und 252 pm (in $Gd_5O_4F_7$) bzw. 220 pm und 249 pm (in $Yb_5O_4F_7$). Es wird deutlich, dass wie bei den Selten-Erd-Oxidfluoridsulfiden eine "koordinative Freiheit" in Bezug auf die Anordnung von Liganden besteht, die es der realen Kristallstruktur ermöglicht, eine möglichst günstige Teilchenanordnung zu erlangen. Beim Blick auf die Abbildung 61 fällt die wellenförmige Anordnung der Leichtanionen auf, deren Periode sich über eine

Elementarzellen-Länge erstreckt. Den in der Struktur vorliegenden Anionen stehen sieben Teilchenlagen zur Verfügung, wobei in beiden Verbindungen $M_5O_4F_7$ ($M = \text{Gd}, \text{Yb}$) für drei Teilchenlagen die "effektive" Koordinationszahl (nach *Hoppe*: ECoN [27, 28]) nahe bei vier liegt (O1 – O3/F1) und vier weitere Teilchenlagen (F2 – F5) Werte aufweisen, die bei drei und sogar darunter rangieren.

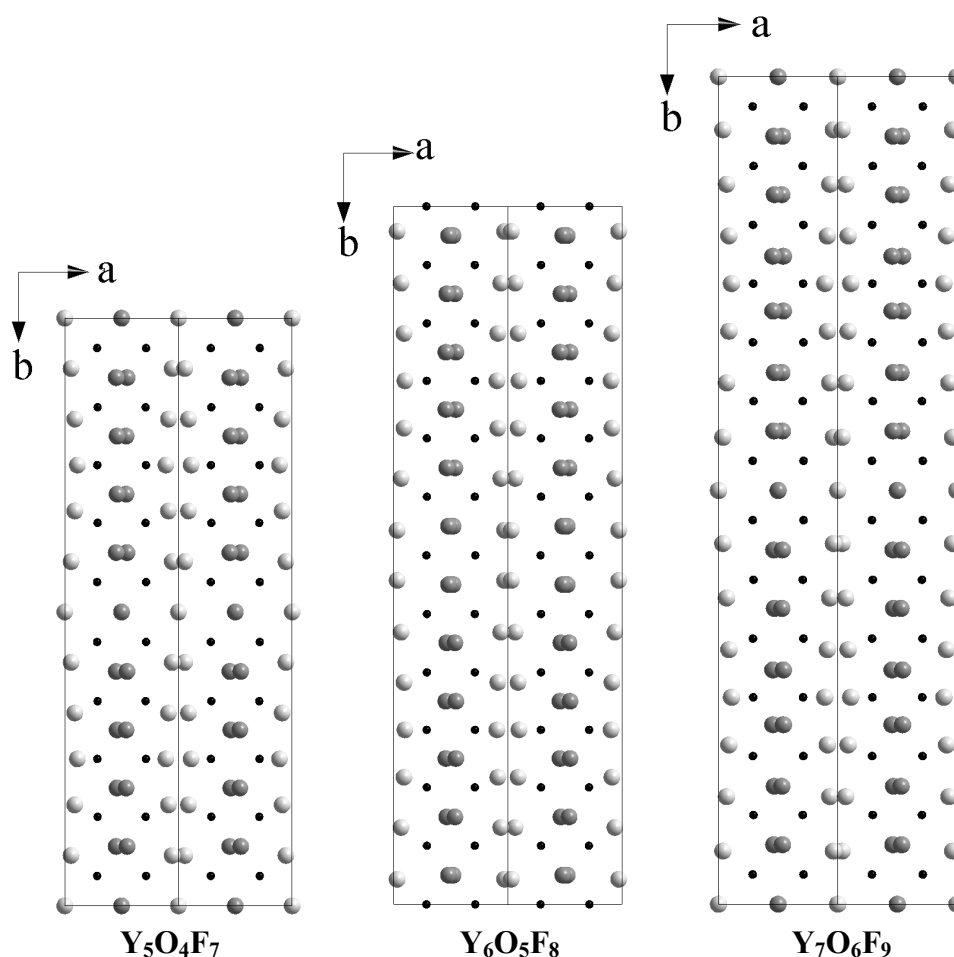


Abb. 60: $\text{Y}_5\text{O}_4\text{F}_7$, $\text{Y}_6\text{O}_5\text{F}_8$ und $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$: Projektionen von jeweils zwei Elementarzellen auf (001); die kleinen schwarzen Kugeln sind mit Yttrium besetzt, die dunkelgrauen Kugeln gemischt mit Sauerstoff und/oder mit Fluor, die hellgrauen sind nur mit Fluorid besetzt

Die Entscheidung für die Besetzung dieser Positionen mit Oxid-Anionen fällt deshalb nach allen Erkenntnissen der Strukturchemie von Selten-Erd(III)-Oxidfluoriden auf die vierfach koordinierten Teilchenpositionen, wobei aus Gründen der Ladungsneutralität die mit O3/F1 bezeichnete Teilchenlage nicht vollständig mit Sauerstoff besetzt, sondern unter Teilsubstitution auch mit Fluorid-Anionen belegt ist. Die Lagen F2 – F5

eignen sich aufgrund einer realisierbaren trigonalen Koordination für die Besetzung mit Fluorid-Anionen.

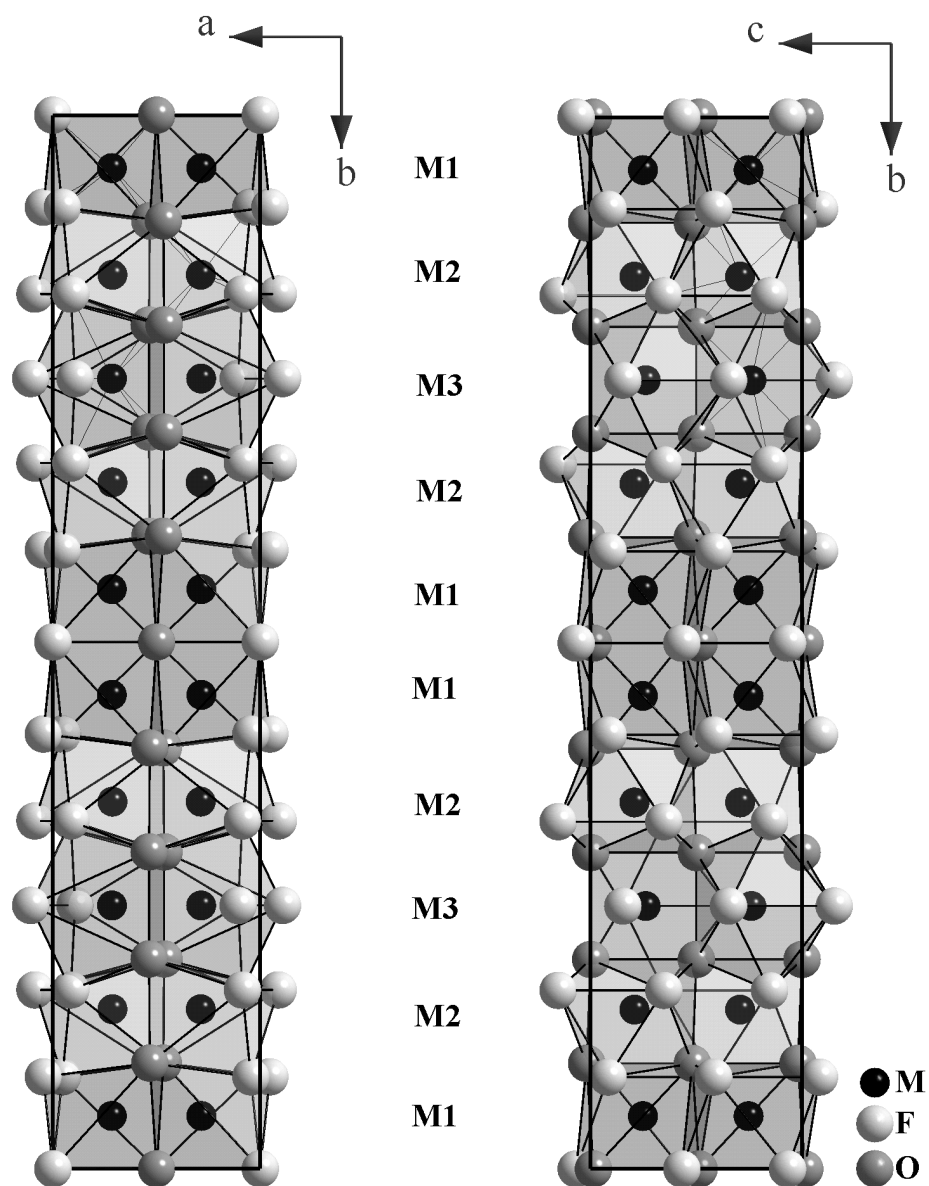


Abb. 61: $M_5O_4F_7$: Projektionen einer Elementarzelle auf (001) (*links*) und (100) (*rechts*)

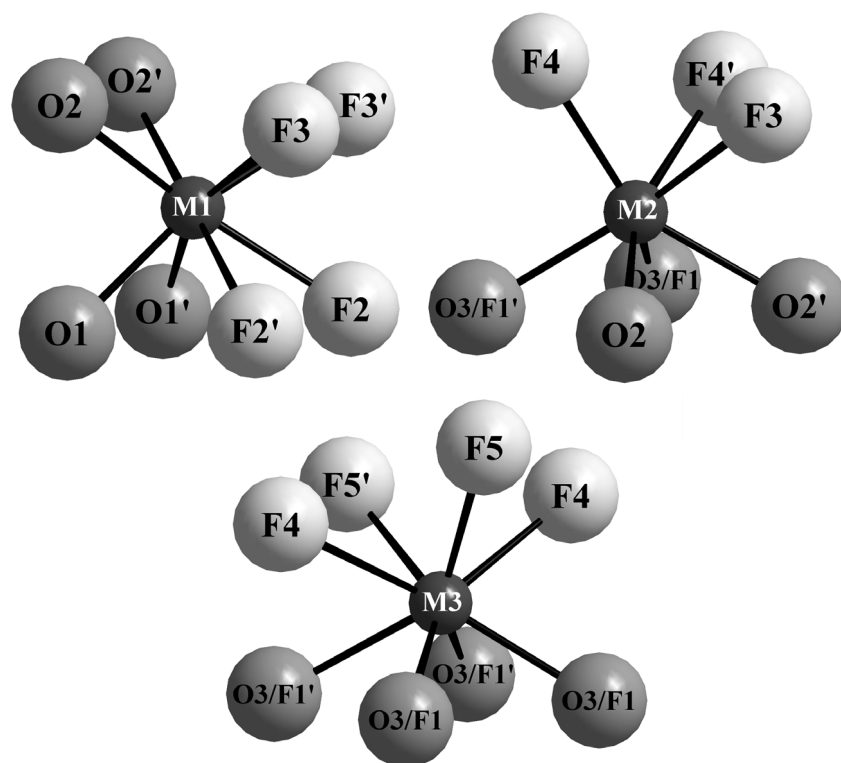


Abb. 62: $M_5O_4F_7$: Kationenkoordinationspolyeder $[(M1)O_4F_4]$, $[(M2)O_4F_3]$ und $[(M3)O_4F_4]$ (v. l. o. n. r. u.)

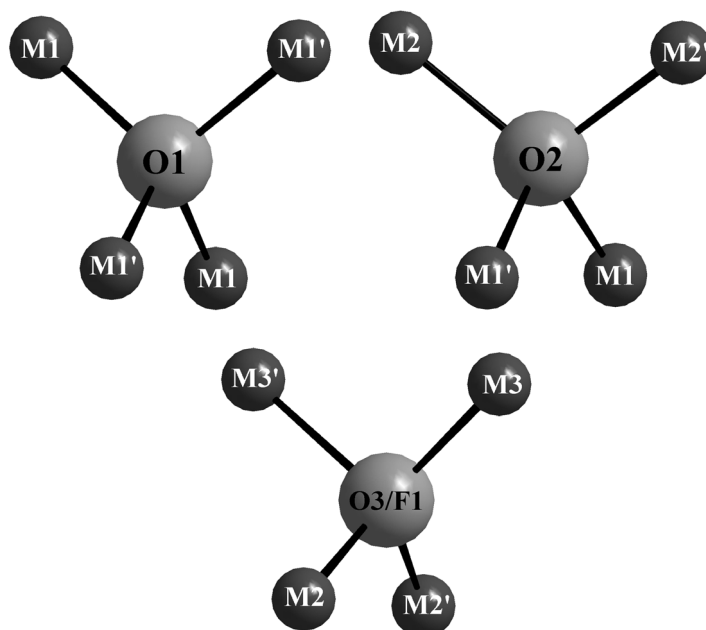


Abb. 63: $M_5O_4F_7$: Anionenkoordinationspolyeder $[(O1)M_4]$, $[(O2)M_4]$ und $[(O3/F1)M_4]$ (v. l. o. n. r. u.)

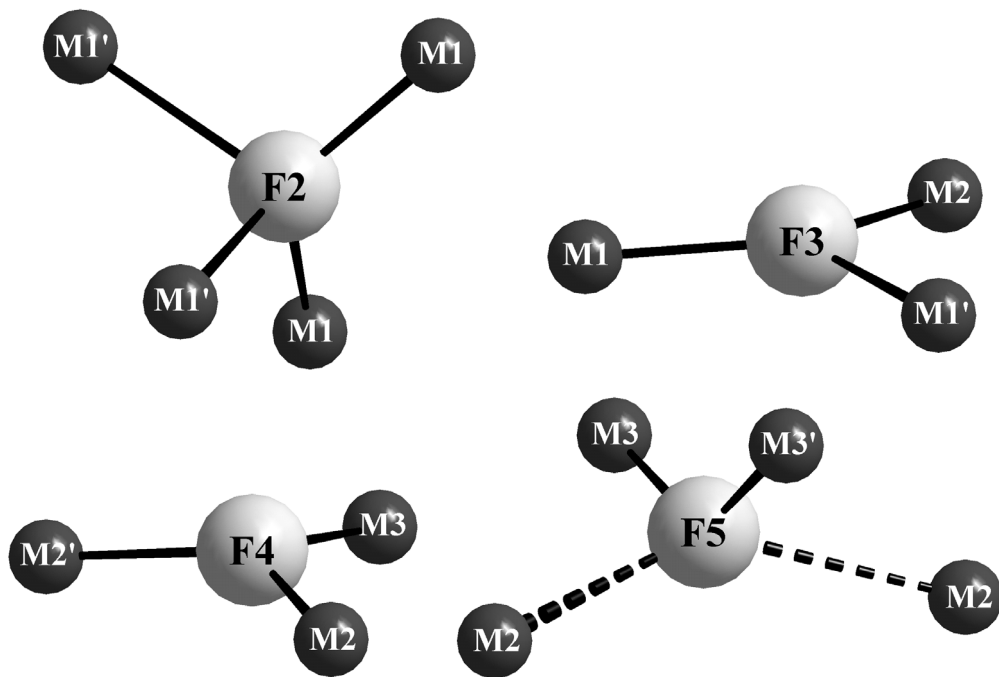


Abb. 64: $M_5O_4F_7$: Anionenkoordinationspolyeder $[(F2)M_4]$, $[(F3)M_3]$, $[(F4)M_3]$ und $[(F5)M_4]$ (v. l. o. n. r. u.)

3.3.4 Strukturdaten für die Oxidfluoride $M_5O_4F_7$ (M = Gd, Y, Yb)

Tab. 42: Kristallographische Daten für die Oxidfluoride $M_5O_4F_7$ (M = Gd, Y, Yb) und deren Bestimmung

| Kristallographische Daten | Gd₅O₄F₇ | Y₅O₄F₇^{a)} | Yb₅O₄F₇ |
|---|--|---|--|
| Kristallsystem: | | orthorhombisch | |
| Raumgruppe: | | Abm2 (Nr. 39) | |
| Gitterkonstanten (a / pm): | 554,16(5) | 540,3(1) | 532,63(5) |
| (b / pm): | 2815,7(3) | 2769,8(8) | 2736,9(3) |
| (c / pm): | 563,24(5) | 554,0(1) | 546,58(5) |
| Zahl der Formeleinheiten (Z): | | 4 | |
| berechnete Dichte (D_x / g cm ⁻³): | 7,431 | 5,14 | 8,855 |
| molares Volumen (V_m / cm ³ mol ⁻¹): | 132,312 | 124,838 | 119,956 |
| Messparameter (nur für Gd ₅ O ₄ F ₇ und Yb ₅ O ₄ F ₇) | | | |
| Messgerät: | Einkristalldiffraktometer IPDS | | |
| verwendete Strahlung: | Mo-K α (Graphitmonochromator; $\lambda = 71,07$ pm) | | |
| F(000): | 1660 | | 1780 |
| Messbereich: | -8 \leq h \leq 8 -42 \leq k \leq 42 -8 \leq l \leq 8 | | -7 \leq h \leq 7 -36 \leq k \leq 36 -7 \leq l \leq 7 |
| Messgrenze ($2\Theta_{max}$ / grd): | 65,57 | | 56,23 |
| Absorptionskoeffizient (μ / mm ⁻¹): | 37,32 | | 58,23 |
| Datenreduktion | | | |
| gemessene Reflexe: | 6089 | | 3672 |
| davon symmetrieunabhängig: | 1651 | | 969 |
| Absorptionskorrektur: | Programm X-SHAPE [11] | | |
| R _{int} ; R _{σ} : | 0,087; 0,075 | | 0,029; 0,017 |
| Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$: | 872 | | 837 |
| Strukturverfeinerung | | | |
| Strukturlösung und -verfeinerung: | Programmpaket SHELX-97 [13] | | |
| R ₁ (mit 4 σ -Schranke): | 0,079 (0,038) | | 0,035 (0,031) |
| wR ₂ : | 0,090 | | 1,034 |
| Goof: | 0,803 | | 0,094 |
| Flack-x-Parameter: | 0,54(13) ^{b)} | | 0,48(6) ^{b)} |
| Extinktion (g / 10 ⁻⁵): | 38(4) | | 679(33) |
| Elektronendichten: | max.: 2,76 | | 2,48 |
| ($\rho(e^-)$ in 10 ⁻⁶ pm ⁻³) | min.: -3,27 | | -2,52 |

^{a)} D. J. M. Bevan et al. [59];

^{b)} daher als Inversionszwilling verfeinert.

Tab. 43: Lageparameter für die Oxidfluoride $M_5O_4F_7$ (M = Gd, Y, Yb)

| Atom | Lage | x / a | y / b | z / c |
|---|------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Gd₅O₄F₇ | | | | |
| Gd1 | (8d) | 0,7163(2) | 0,05030(8) | ¹ / ₄ |
| Gd2 | (8d) | 0,2879(3) | 0,15147(5) | 0,2895(3) |
| Gd3 | (4c) | 0,7158(4) | ¹ / ₄ | 0,2360(5) |
| O1 | (4b) | ¹ / ₂ | 0 | 0,986(5) |
| O2 | (8d) | 0,465(3) | 0,1023(7) | 0,018(4) |
| O3/F1 ^{a)} | (8d) | 0,464(3) | 0,1974(7) | 0,000(4) |
| F2 | (4a) | 0 | 0 | 0,065(4) |
| F3 | (8d) | 0,049(3) | 0,08663(6) | 0,415(3) |
| F4 | (8d) | 0,911(3) | 0,1711(6) | 0,152(3) |
| F5 | (4c) | 0,109(4) | ¹ / ₄ | 0,350(4) |
| Y₅O₄F₇^{b)} | | | | |
| Y1 | (8d) | 0,7154(7) | 0,0509(2) | ¹ / ₄ |
| Y2 | (8d) | 0,289(1) | 0,1516(2) | 0,2964(8) |
| Y3 | (4c) | 0,714(2) | ¹ / ₄ | 0,239(2) |
| O1 | (4b) | ¹ / ₂ | 0 | 0,981(6) |
| O2 | (8d) | 0,452(5) | 0,1011(7) | 0,023(3) |
| O3/F1 ^{a)} | (8d) | 0,460(5) | 0,2006(9) | 0,002(5) |
| F2 | (4a) | 0 | 0 | 0,090(5) |
| F3 | (8d) | 0,055(4) | 0,0857(6) | 0,424(3) |
| F4 | (8d) | 0,912(4) | 0,1718(6) | 0,160(3) |
| F5 | (4c) | 0,111(5) | ¹ / ₄ | 0,369(4) |
| Yb₅O₄F₇ | | | | |
| Yb1 | (8d) | 0,7124(1) | 0,05082(3) | ¹ / ₄ |
| Yb2 | (8d) | 0,2912(1) | 0,15128(2) | 0,2955(2) |
| Yb3 | (4c) | 0,7119(2) | ¹ / ₄ | 0,2391(2) |
| O1 | (4b) | ¹ / ₂ | 0 | 0,975(3) |
| O2 | (8d) | 0,467(2) | 0,1004(3) | 0,018(3) |
| O3/F1 ^{a)} | (8d) | 0,459(2) | 0,2008(3) | 0,002(3) |
| F2 | (4a) | 0 | 0 | 0,113(3) |
| F3 | (8d) | 0,054(2) | 0,0851(3) | 0,404(3) |
| F4 | (8d) | 0,913(2) | 0,1701(3) | 0,148(3) |
| F5 | (4c) | 0,103(2) | ¹ / ₄ | 0,369(3) |

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

^{b)} D. J. M. Bevan et al. [59].

Tab. 44: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (U_{ij}/pm^2) für die Oxidfluoride $M_5O_4F_7$ ($M = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Yb}$)

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Gd₅O₄F₇ | | | | | | |
| Gd1 | 43(5) | 111(4) | 124(7) | -15(3) | 22(8) | -2(5) |
| Gd2 | 84(7) | 146(9) | 55(9) | 8(4) | 5(7) | -4(5) |
| Gd3 | 46(8) | 97(10) | 130(12) | 0 | 3(10) | 0 |
| O1 | 172(92) | 59(83) | 50(62) | 0 | 0 | 85(81) |
| O2 | 50(89) | 97(79) | 102(93) | 43(53) | 63(50) | -56(68) |
| O3/F1 ^{a)} | 142(78) | 56(63) | 50(47) | -91(42) | 48(62) | 51(65) |
| F2 | 294(99) | 169(91) | 217(79) | 0 | 0 | 140(92) |
| F3 | 344(93) | 197(64) | 205(59) | 103(53) | -142(58) | -135(62) |
| F4 | 226(77) | 417(85) | 262(62) | -71(60) | -101(51) | 119(73) |
| F5 | 200(81) | 640(137) | 292(79) | 0 | 20(63) | 0 |
| Yb₅O₄F₇ | | | | | | |
| Yb1 | 179(5) | 146(4) | 296(16) | -28(3) | 12(8) | -6(25) |
| Yb2 | 174(5) | 141(4) | 145(12) | 11(3) | 10(7) | -6(2) |
| Yb3 | 159(7) | 138(5) | 275(18) | 0 | -5(9) | 0 |
| O1 | 160(63) | 135(57) | 90(60) | 0 | 0 | 109(63) |
| O2 | 98(39) | 115(45) | 116(61) | 15(25) | -13(50) | -89(43) |
| O3/F1 ^{a)} | 177(34) | 224(37) | 89(44) | 6(23) | 58(55) | 103(48) |
| F2 | 427(67) | 297(53) | 257(67) | 0 | 0 | 203(54) |
| F3 | 301(45) | 216(33) | 320(42) | -17(34) | -2(34) | 5(31) |
| F4 | 249(40) | 177(31) | 200(36) | 41(29) | 5(31) | 5(29) |
| F5 | 198(53) | 235(51) | 424(75) | 0 | 12(52) | 0 |

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

Tab. 45: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) und Winkel (\angle /grad) in den Oxidfluoriden $M_5O_4F_7$ (M = Gd, Y^a, Yb)

| Abstände | | Gd ₅ O ₄ F ₇ d / pm | Y ₅ O ₄ F ₇ ^{a)} d / pm | Yb ₅ O ₄ F ₇ d / pm |
|---|------|---|--|---|
| M1 – O1 | (1×) | 228,2 | 223,2 | 217,4 |
| M1 – O1' | (1×) | 237,8 | 235,9 | 234,0 |
| M1 – O2 | (1×) | 233,1 | 224,5 | 221,4 |
| M1 – O2' | (1×) | 240,6 | 225,4 | 227,1 |
| M1 – F2 | (1×) | 235,9 | 226,7 | 220,0 |
| M1 – F2' | (1×) | 276,1 | 281,1 | 286,7 |
| M1 – F3 | (1×) | 230,4 | 228,6 | 221,3 |
| M1 – F3' | (1×) | 250,9 | 239,4 | 245,0 |
| M2 – O2 | (1×) | 228,4 | 224,2 | 225,3 |
| M2 – O2' | (1×) | 233,4 | 231,4 | 226,2 |
| M2 – O3/F1 | (1×) | 222,9 | 223,1 | 220,9 |
| M2 – O3/F1' | (1×) | 229,9 | 231,4 | 228,2 |
| M2 – F3 | (1×) | 236,4 | 234,3 | 228,7 |
| M2 – F4 | (1×) | 229,5 | 224,3 | 223,0 |
| M2 – F4' | (1×) | 238,5 | 235,6 | 227,2 |
| M2 – F5 | (1×) | 296,6 | 291,8 | 291,0 |
| M3 – O3/F1 | (2×) | 232,3 | 220,9 | 216,9 |
| M3 – O3/F1' | (2×) | 243,1 | 234,1 | 230,4 |
| M3 – F4 | (2×) | 251,6 | 245,5 | 248,5 |
| M3 – F5 | (1×) | 227,2 | 225,7 | 220,1 |
| M3 – F5' | (1×) | 238,1 | 226,3 | 225,0 |
| <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> | | | | |
| M1 – M1 | (2×) | 369,8 | 361,8 | 354,8 |
| M1 – M2 | (1×) | 371,5 | 362,7 | 355,7 |
| M2 – M2 | (2×) | 366,8 | 357,8 | 352,4 |
| M2 – M3 | (1×) | 366,2 | 357,8 | 352,4 |
| M3 – M3 | (2×) | 369,5 | 358,8 | 354,5 |

^{a)} D. J. M. Bevan et al. [59].

Tab. 45: (Fortsetzung)

| Abstände | | Gd ₅ O ₄ F ₇ d / pm | Y ₅ O ₄ F ₇ ^{a)} d / pm | Yb ₅ O ₄ F ₇ d / pm |
|---|------|---|--|---|
| O1 – M1 | (2×) | 228,2 | 223,2 | 217,4 |
| O1 – M1' | (2×) | 237,8 | 235,9 | 234,0 |
| <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> | | | | |
| O2 – M1 | (1×) | 233,1 | 224,5 | 221,4 |
| O2 – M1' | (1×) | 240,6 | 225,4 | 227,1 |
| O2 – M2 | (1×) | 228,4 | 224,2 | 225,3 |
| O2 – M2' | (1×) | 233,4 | 231,4 | 226,2 |
| <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> | | | | |
| O3/F1 – M2 | (1×) | 222,9 | 223,1 | 220,9 |
| O3/F1 – M2' | (1×) | 229,9 | 231,4 | 228,2 |
| O3/F1 – M3 | (1×) | 232,3 | 220,9 | 216,9 |
| O3/F1 – M3' | (1×) | 243,1 | 234,1 | 230,4 |
| <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> | | | | |
| F2 – M1 | (2×) | 235,9 | 226,7 | 220,0 |
| F2 – M1' | (2×) | 276,1 | 281,1 | 286,7 |
| <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> | | | | |
| F3 – M1 | (1×) | 230,4 | 228,6 | 221,3 |
| F3 – M1' | (1×) | 250,9 | 239,4 | 245,0 |
| F3 – M2 | (1×) | 236,4 | 234,3 | 228,7 |
| <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> | | | | |
| F4 – M2 | (1×) | 229,5 | 224,3 | 223,0 |
| F4 – M2' | (1×) | 238,5 | 235,6 | 227,2 |
| F4 – M3 | (1×) | 251,6 | 245,5 | 248,5 |
| <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> | | | | |
| F5 – M3 | (1×) | 227,2 | 225,7 | 220,1 |
| F5 – M3' | (1×) | 238,1 | 226,3 | 225,0 |
| F5 – M2 | (2×) | 296,6 | 291,8 | 291,0 |
| <hr style="border-top: 1px solid black;"/> | | | | |
| Winkel | | ∠ / grd | ∠ / grd | ∠ / grd |
| M1 – O1 – M1 | (1×) | 108,8 | 110,0 | 111,1 |
| M1 – O1 – M1' | (2×) | 105,0 | 104,0 | 103,6 |
| M1 – O1 – M1'' | (2×) | 118,0 | 118,9 | 119,5 |
| M1 – O1 – M1''' | (1×) | 102,6 | 101,6 | 100,1 |
| <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> | | | | |
| M1 – O2 – M1 | (1×) | 102,7 | 103,0 | 102,6 |
| M1 – O2 – M2 | (1×) | 129,0 | 133,1 | 130,0 |
| M1 – O2 – M2' | (1×) | 104,7 | 103,0 | 103,4 |
| M1 – O2 – M2'' | (1×) | 108,7 | 106,1 | 110,0 |
| M1 – O2 – M2''' | (1×) | 105,6 | 104,4 | 105,6 |
| M2 – O2 – M2 | (1×) | 105,2 | 104,2 | 104,6 |

a) *D. J. M. Bevan et al. [59].*

Tab. 45: (Fortsetzung)

| Winkel | | Gd ₅ O ₄ F ₇ | Y ₅ O ₄ F ₇ ^{a)} | Yb ₅ O ₄ F ₇ |
|---|------|---|--|---|
| | | ∠ / grd | ∠ / grd | ∠ / grd |
| M2 – O3/F1 – M2' | (1×) | 108,3 | 107,4 | 107,2 |
| M2 – O3/F1 – M3 | (1×) | 107,1 | 106,6 | 107,1 |
| M2 – O3/F1 – M3' | (1×) | 106,9 | 104,9 | 104,8 |
| M2' – O3/F1 – M3 | (1×) | 129,1 | 131,2 | 132,3 |
| M2' – O3/F1 – M3' | (1×) | 101,5 | 100,5 | 100,4 |
| M3 – O3/F1 – M3 | (1×) | 102,0 | 104,2 | 103,3 |
| <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> | | | | |
| M1 – F2 – M1 | (1×) | 127,6 | 134,0 | 140,3 |
| M1 – F2 – M1' | (2×) | 110,8 | 108,7 | 107,5 |
| M1 – F2 – M1'' | (2×) | 102,3 | 101,7 | 99,8 |
| M1 – F2 – M1''' | (1×) | 100,0 | 95,8 | 92,4 |
| <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> | | | | |
| M1 – F3 – M1 | (1×) | 102,7 | 103,0 | 102,6 |
| M1 – F3 – M2 | (1×) | 129,0 | 133,1 | 130,0 |
| M1 – F3 – M2' | (1×) | 104,7 | 103,0 | 103,4 |
| <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> | | | | |
| M2 – F4 – M3 | (1×) | 122,7 | 123,8 | 121,3 |
| M2 – F4 – M2 | (1×) | 130,8 | 130,3 | 133,4 |
| M2 – F4 – M3 | (1×) | 99,6 | 99,3 | 99,4 |
| <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> | | | | |
| M2 – F5 – M2 | (1×) | 138,6 | 138,1 | 136,4 |
| M2 – F5 – M3 | (2×) | 88,1 | 89,3 | 88,6 |
| M2 – F5 – M3' | (2×) | 106,8 | 105,6 | 106,3 |
| M2 – F5 – M2 | (1×) | 130,4 | 133,3 | 134,9 |

^{a)} *D.J.M. Bevan et al. [59].*

Tab. 46: Motive der gegenseitigen Zuordnung in der M₅O₄F₇-Struktur

| | O1 | O2 | O3 / F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | CN |
|---|-------|---------|---------|-------|-------|-------|---------|-------|
| M1 | 2 / 4 | 1+1/1+1 | 0 / 0 | 2 / 4 | 2 / 2 | 0 / 0 | 0 / 0 | 7 + 1 |
| M2 | 0 / 0 | 2 / 2 | 2 / 2 | 0 / 0 | 1 / 1 | 2 / 2 | 0+1/0+1 | 7 + 1 |
| M3 | 0 / 0 | 0 / 0 | 4 / 2 | 0 / 0 | 0 / 0 | 2 / 1 | 2 / 2 | 8 |
| <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> | | | | | | | | |
| CN | 4 | 3 + 1 | 4 | 4 | 3 | 3 | 2 + 1 | |

3.4 Ein Caesium-Scandium(III)-Oxidfluorid:

$\text{CsSc}_6\text{OF}_{17}$

3.4.1 Vorbemerkungen und Synthese von $\text{CsSc}_6\text{OF}_{17}$

Bei Versuchen, ScFS darzustellen, die bisher stets zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt haben, wurde in Gegenwart von CsCl als identifizierbare Nebenphase gelegentlich ein Caesium-Scandium(III)-Oxidfluorid mit der Zusammensetzung $\text{CsSc}_6\text{OF}_{17}$ erhalten. Die farblosen, luft- und feuchtigkeitsstabilen Kristalle eigneten sich gut für eine Einkristallröntgenstrukturuntersuchung. Der Eintrag von Sauerstoff für den notwendigen Ladungsausgleich lässt sich einerseits über die Verwendung von mit ScOF verunreinigtem ScF_3 erklären oder durch eine an der Scandiummetall-Oberfläche haftende Oxidhaut. Nach mehrfacher Variation des stets Caesium-haltigen Flussmittels wurden Einkristalle von $\text{CsSc}_6\text{OF}_{17}$ durch Auswaschen einer erstarrten CsF-Schmelze isoliert.

3.4.2 Strukturbeschreibung von $\text{CsSc}_6\text{OF}_{17}$

Die Beschreibung von $\text{CsSc}_6\text{OF}_{17}$ in der hexagonalen Raumgruppe P6/mmm ergibt zwanglos eine planare *cis*-Eckenverknüpfung von sechs $[\text{ScF}_6]$ -Oktaedern in der (ab)-Ebene. Die Stapelung der resultierenden $[\text{Sc}_6\text{F}_{30}]$ -Baueinheiten über ihre nicht in der Verknüpfungsebene liegenden Fluoratome über gemeinsame *trans*-ständige Ecken führt zur Ausbildung von hexagonalen Kanälen in [001]-Richtung. Dieses Strukturmotiv findet sich auch bei den hexagonalen Wolfram-Bronzen [61] wieder, in denen in analoger Form wolframzentrierte Sauerstoffoktaeder vorliegen, die ebenfalls hexagonale, eindimensionale Kanäle in [001]-Richtung ausbilden, welche teilweise mit niedriggeladenen Kationen besetzt sind. Im Gegensatz zu den leeren, eindimensionalen Struktureinheiten bei den hexagonalen Selten-Erd-Oxidfluoridsulfiden und -seleniden befinden sich in der hier vorgestellten Kanalstruktur Caesium-Kationen, die unter Verdopplung der Gitterkonstante in c-Richtung auf zwei kristallographisch unterschiedlichen Positionen mit einer Teilbesetzung vorliegen. Auf beiden Positionen werden die Caesium-Kationen jeweils durch Fluor (bzw. Sauerstoff) achtzehnfach

koordiniert, wobei stets zwölf Leichtanionen ein hexagonales Prisma bilden, welches von sechs weiteren Anionen in einem größeren Abstand vom zentralen Cs^+ -Kation koordiniert wird. Im Vergleich mit CsF [62] ($d(\text{Cs}-\text{F}) = 302 \text{ pm}$, $\text{CN} = 8$) liegen in $\text{CsSc}_6\text{OF}_{17}$ mit 343 pm deutlich längere $\text{Cs}-\text{F}$ -Abstände vor, was sich auf die höhere Koordinationszahl der Caesium-Kationen ($\text{CN} = 12 + 6$) zurückführen lässt. Eine Strukturlösung und -verfeinerung mit halber c-Achsenlänge lässt sich ebenfalls durchführen, führt jedoch zu einer deutlichen Verschlechterung der Strukturparameter. Ein Grund für die beobachtete Verdopplung der c-Achse, wobei sich die Teilzellen nur in sehr geringer Weise von einander unterscheiden, kann wohl mit der statistischen Einlagerung von O^{2-} -Anionen in die Struktur erklärt werden. Es sind wohl gerade die F^- -Anionen der Sorte 2, jene also, die die Eckenverknüpfung der $[\text{ScF}_6]$ -Oktaeder in $[001]$ -Richtung realisieren, die aufgrund der kürzeren $\text{Sc}^{3+}-\text{(F}^-/\text{O}^{2-})$ -Abstände (200 pm gegenüber 201 pm für die fünf übrigen) zu einem Drittel durch O^{2-} ersetzt werden. Die $\text{Sc}^{3+}-\text{(F}^-/\text{O}^{2-})$ -Abstände liegen dabei im Bereich, welcher in der kubischen Form von ScF_3 [63] ($d(\text{Sc}-\text{F}) = 201 \text{ pm}$, $\text{CN} = 6$; ReO_3 -Typ: $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, $a = 401,1 \text{ pm}$) beobachtet wird, in der Scandium ebenfalls oktaedrisch koordiniert ist.

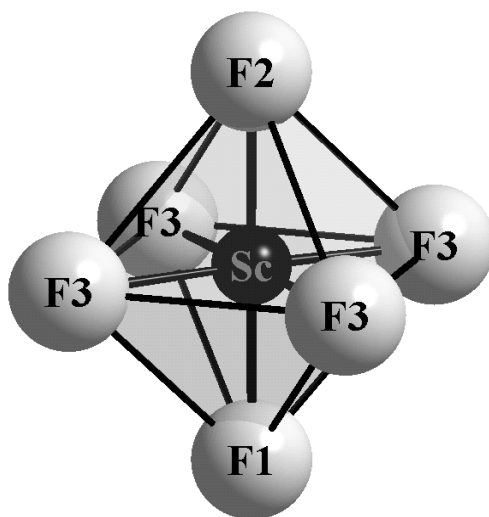


Abb. 65 Kationenkoordinationspolyeder in $\text{CsSc}_6\text{OF}_{17}$: Sc^{3+} ist oktaedrisch von F^-/O^{2-} umgeben

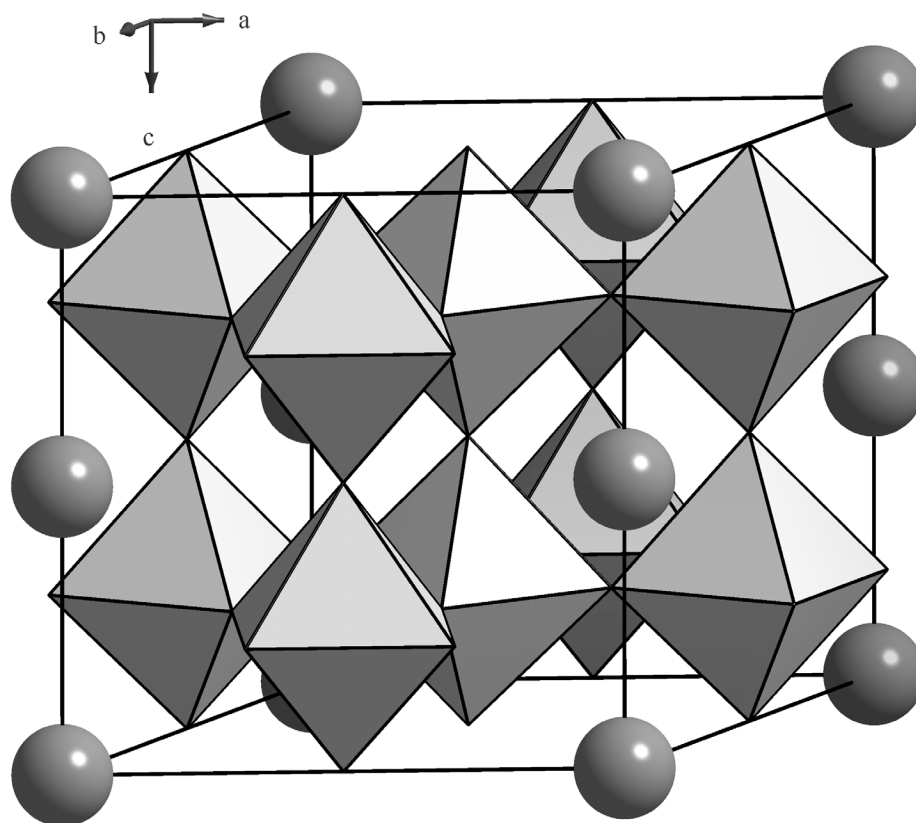


Abb. 66 $\text{CsSc}_6\text{OF}_{17}$: Blick auf eine Elementarzelle der Kristallstruktur. Das Grundgerüst wird aus eckenverknüpften, Sc^{3+} -zentrierten Leichtanionen-Oktaedern gebildet. Die auf der c-Achse liegenden Kugeln sind statistisch mit Cs^+ -Kationen teilbesetzt

Neben diesen Beobachtungen soll noch darauf hingewiesen werden, dass die Summe der Besetzungsfaktoren der Positionen Cs1 und Cs2 nahezu bei eins liegt ($\Sigma = \text{sof}(\text{Cs1}) + \text{sof}(\text{Cs2}) = 0,681 + 0,341 = 1,032$). Gleichzeitig liegt das Verhältnis $\text{sof}(\text{Cs1}) : \text{sof}(\text{Cs2})$ nahe bei 2, so dass mit einer $2/3 : 1/3$ -Besetzung (ebenso wie jene für die F2-Position: $\text{F} : \text{O} = 2 : 1$) auch eine geordnete trigonal R-zentrierte Elementarzelle, die um einen Faktor 3 größer ausfallen sollte, in den Bereich des Möglichen rückt. Ein weiteres Strukturmerkmal sind die dreieckigen Kanäle, die ebenfalls durch die eckenverknüpften $[\text{ScF}_6]$ -Oktaeder aufgebaut werden, jedoch für eine Einlagerung von kationischen Teilchen in die Kristallstruktur zu wenig Raum bieten. Auch dieses Strukturmotiv findet sich in analoger Form bei den hexagonalen Wolfram-Bronzen wieder.

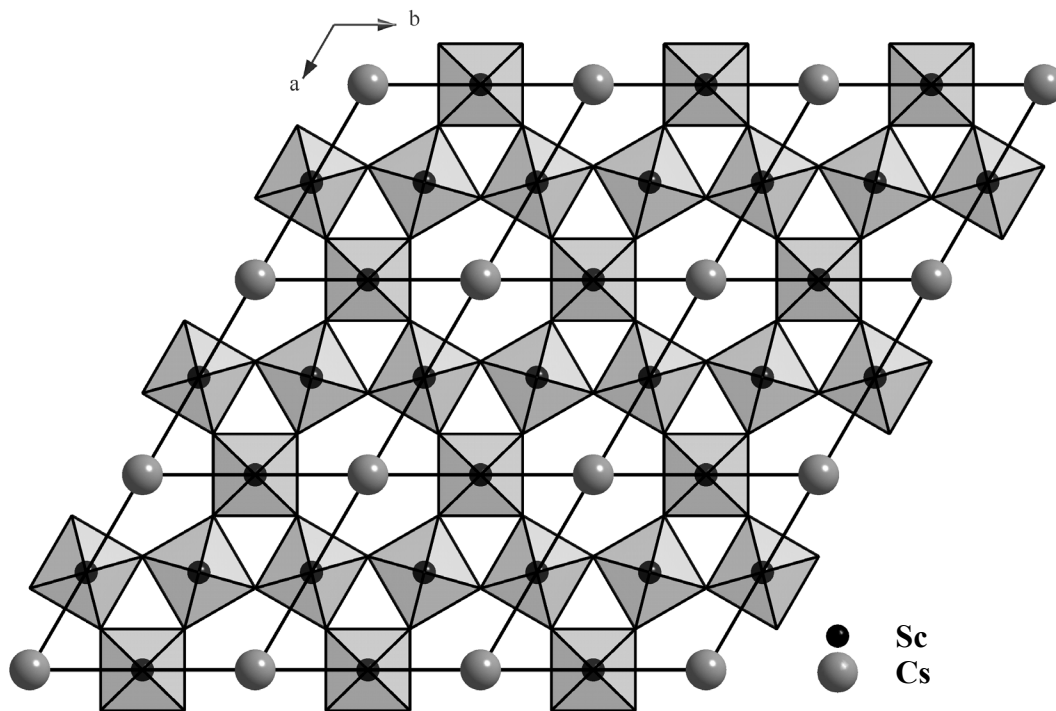


Abb. 67 $\text{CsSc}_6\text{OF}_{17}$: Projektion von neun Elementarzellen auf die (001)-Ebene. Das Grundgerüst wird aus eckenverknüpften, Sc^{3+} -zentrierten Leichtanionen-Oktaedern gebildet. Die im Ursprung liegenden Kugeln sind statistisch mit Cs^+ -Kationen teilbesetzt

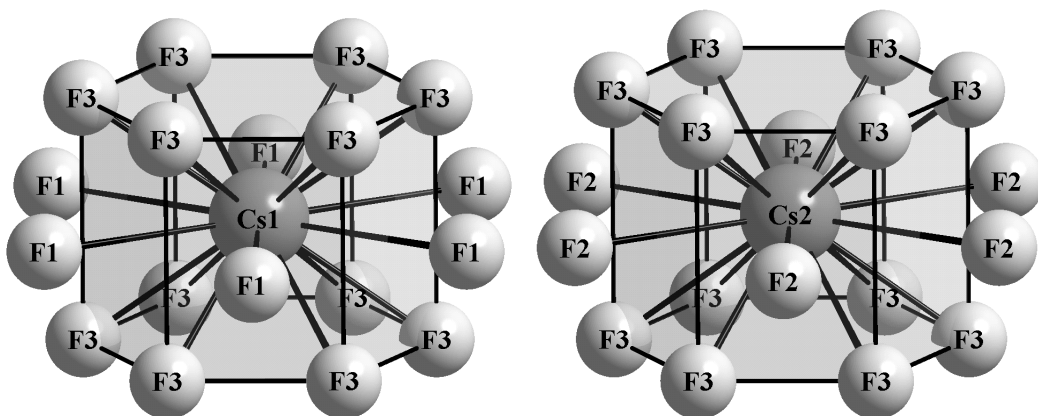


Abb. 68 Kationenkoordinationspolyeder in $\text{CsSc}_6\text{OF}_{17}$: Die beiden Positionen für $(\text{Cs}1)^+$ und $(\text{Cs}2)^+$ weisen jeweils eine 18-fache Koordination (sechsfach überkappte hexagonale Prismen) auf

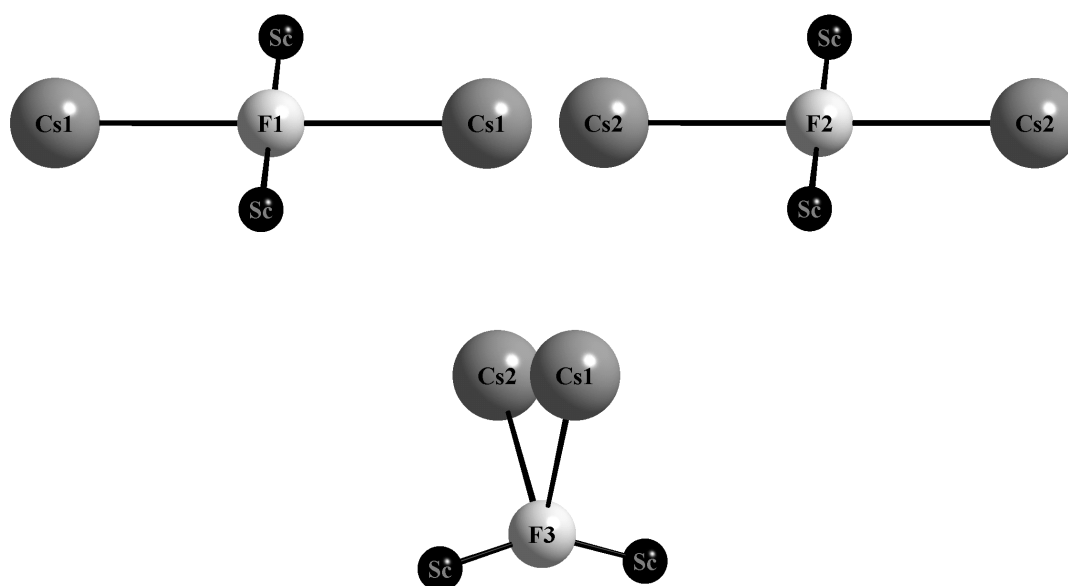


Abb. 69 Anionenkoordinationspolyeder in CsSc₆O_F₁₇: (F1)⁻ und (F2)⁻ verfügen über nahezu gleichwertige planare Koordinationssphären, (F3)⁻ liegt hingegen stärker tetraedrisch abgewinkelt vor. Zu beachten ist, dass die mit Cs gekennzeichneten Kugeln jedoch nur teilbesetzt mit Cs⁺-Kationen vorliegen und die gezeigten Koordinationspolyeder nur eine Mittelung über die gesamte Struktur zeigen

3.4.3 Strukturdaten für CsSc₆OF₁₇

Tab. 47: Kristallographische Daten für CsSc₆OF₁₇ und deren Bestimmung

| Kristallographische Daten | |
|--|--|
| Kristallsystem: | hexagonal |
| Raumgruppe: | P6/mmm (Nr. 191) |
| Gitterkonstanten (pm): | a = 773,64(5) c = 802,38(5) |
| Zahl der Formeleinheiten (Z): | 1 |
| berechnete Dichte (D _x / g cm ⁻³): | 2,961 |
| molares Volumen (V _m / cm ³ mol ⁻¹): | 250,457 |
| Messparameter | |
| Messgerät: | Einkristalldiffraktometer IPDS |
| verwendete Strahlung: | Mo-Kα (Graphitmonochromator; λ = 71,07 pm) |
| F(000): | 342 |
| Messbereich: | -10 ≤ h ≤ 10 -10 ≤ k ≤ 10 -10 ≤ l ≤ 10 |
| Messgrenze (2Θ _{max} / grd): | 60,58 |
| Absorptionskoeffizient (μ / mm ⁻¹): | 4,63 |
| Datenreduktion | |
| gemessene Reflexe: | 4887 |
| davon symmetrieunabhängig: | 262 |
| Absorptionskorrektur: | Programm X-SHAPE [11] |
| R _{int} ; R _σ : | 0,035; 0,011 |
| Zahl der Reflexe mit F _o ≥ 4σ(F _o): | 228 |
| Strukturverfeinerung | |
| Strukturlösung und -verfeinerung: | Programmpaket SHELX-97 [13] |
| R ₁ (mit 4σ-Schranke); wR ₂ : | 0,036 (0,031); 0,080 |
| Goof: | 1,084 |
| Elektronendichten: max.: | 0,68 |
| (ρ(e ⁻) in 10 ⁻⁶ pm ⁻³) min.: | -0,59 |

Tab. 48: Lageparameter und Besetzungsfaktoren für CsSc₆OF₁₇

| Atom | Lage | Besetzungsfaktor | x / a | y / b | z / c |
|--------------------|-------|------------------|-----------|--------|------------|
| Cs1 | (1a) | 0,691(4) | 0 | 0 | 0 |
| Cs2 | (1b) | 0,341(4) | 0 | 0 | 1/2 |
| Sc | (6i) | 1 | 1/2 | 0 | 0,25056(8) |
| F1 | (3f) | 1 | 1/2 | 0 | 0 |
| F2/O ^{a)} | (3g) | 1 | 1/2 | 0 | 1/2 |
| F3 | (12o) | 1 | 0,2095(2) | -x / a | 0,2466(3) |

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

Tab. 49: Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter (U_{ij} / pm²) für CsSc₆OF₁₇

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₁₃ | U ₂₃ | U ₁₂ |
|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|---------------------|
| Cs1 | 304(5) | U ₁₁ | 503(9) | 0 | 0 | 1/2 U ₁₁ |
| Cs2 | 388(9) | U ₁₁ | 466(17) | 0 | 0 | 1/2 U ₁₁ |
| Sc | 144(3) | 215(4) | 86(5) | 0 | 0 | 1/2 U ₂₂ |
| F1 | 427(17) | 411(21) | 86(22) | 0 | 0 | 1/2 U ₂₂ |
| F2/O ^{a)} | 396(17) | 374(21) | 51(22) | 0 | 0 | 1/2 U ₂₂ |
| F3 | 187(7) | U ₁₁ | 482(16) | -U ₂₃ | 32(4) | -7(7) |

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

Tab. 50: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) und Winkel (\angle /grad) in $\text{CsSc}_6\text{OF}_{17}$

| Abstände | | d / pm | Winkel | | \angle / grad |
|------------|----------------|--------|------------------|---------------|-----------------|
| Sc – F1 | (1 \times) | 201,0 | F1 – Sc – F3 | (4 \times) | 89,1 |
| Sc – F2/O | (1 \times) | 200,1 | F1 – Sc – F2/O | (1 \times) | 180,0 |
| Sc – F3 | (4 \times) | 200,9 | F2/O – Sc – F3 | (4 \times) | 90,9 |
| Cs1 – F3 | (12 \times) | 343,5 | F3 – Sc – F3 | (2 \times) | 88,6 |
| Cs1 – F1 | (6 \times) | 386,8 | F3 – Sc – F3 | (2 \times) | 91,3 |
| Cs2 – F2/O | (6 \times) | 386,8 | F3 – Sc – F3 | (2 \times) | 178,2 |
| Cs2 – F3 | (12 \times) | 346,6 | Sc – F1 – Sc | (1 \times) | 180,0 |
| Cs1 – Cs2 | (2 \times) | 401,2 | Cs1 – F1 – Cs1 | (1 \times) | 180,0 |
| Sc – Sc | (4 \times) | 386,8 | Sc – F2/O – Sc | (1 \times) | 180,0 |
| Sc – Sc' | (1 \times) | 400,3 | Cs2 – F2/O – Cs2 | (1 \times) | 180,0 |
| Sc – Sc'' | (1 \times) | 402,1 | Sc – F3 – Sc | (1 \times) | 148,6 |
| | | | Cs1 – F3 – Cs2 | (1 \times) | 71,1 |
| | | | Cs1 – F3 – Sc | (2 \times) | 103,3 |
| | | | Cs2 – F3 – Sc | (2 \times) | 102,1 |

Tab. 51: Motive der gegenseitigen Zuordnung in $\text{CsSc}_6\text{OF}_{17}$

| | F1 | F2/O | F3 | CN |
|-----|-------------------|-------------------|--------|--------|
| Cs1 | (0 + 6) / (0 + 2) | 0 / 0 | 12 / 1 | 12 + 6 |
| Cs2 | 0 / 0 | (0 + 6) / (0 + 2) | 12 / 1 | 12 + 6 |
| Sc | 1 / 2 | 1 / 2 | 4 / 2 | 6 |
| CN | 2 + 2 | 2 + 2 | 4 | |