

Oxidsulfidchloride der Lanthanide vom Typ $M_4OS_4Cl_2$ ($M = La-Nd$)

$M_4OS_4Cl_2$ -Type Oxysulfide Chlorides of the Lanthanides ($M = La-Nd$)

Thomas Schleid*, Falk Lissner

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Callinstraße 9, D-30167 Hannover

Z. Naturforsch. **49b**, 340–346 (1994); eingegangen am 27. September 1993

Lanthanides, Oxysulfide Chlorides, Synthesis, Crystal Structure

Oxysulfide chlorides, $M_4OS_4Cl_2$, of the lanthanides ($M = La-Nd$) are obtained upon the oxidation of the metals with sulfur in the presence of $MOCl$ (or M_2O_3) and MCl_3 in appropriate molar ratios. Additional $NaCl$ or an excess of MCl_3 serving as a flux provide even single crystalline material after reactions at $850^\circ C$ for seven days in sealed tantalum capsules. The crystal structure of $M_4OS_4Cl_2$ (hexagonal, $P\bar{6}_3mc$, no. 186, $Z = 2$; $M = La$: $a = 933.19(3)$, $c = 701.22(4)$ pm, $c/a = 0.7514$, $R = R_w = 0.020$; $M = Ce$: $a = 925.49(3)$, $c = 694.13(3)$ pm, $c/a = 0.7500$; $M = Pr$: $a = 919.72(4)$, $c = 688.53(4)$ pm, $c/a = 0.7486$; $M = Nd$: $a = 914.25(4)$, $c = 683.12(4)$ pm, $c/a = 0.7472$, $R = 0.022$, $R_w = 0.019$) contains isolated O^{2-} -centered $(M^{3+})_4$ tetrahedra which are surrounded by twelve S^{2-} and six Cl^- , capping vertices, edges, and faces of each tetrahedron and linking to other $[OM_4]$ units. Basically, the structure is identical to that of Ba_4OCl_6 if Ba^{2+} is substituted by M^{3+} and 2/3 of the Cl^- anions are replaced by S^{2-} to secure charge neutrality in $M_4OS_4Cl_2$. Different models for the Cl^-/S^{2-} replacement are presented on the basis of comparisons of the Madelung part of the lattice energy (MAPLE) with the MAPLE sum of the binaries (M_2O_3 , M_2S_3 , and MCl_3).

1. Einleitung

Bei den Oxidsulfiden der dreiwertigen Lanthanide bilden O^{2-} -zentrierte $[(M^{3+})_4]$ -Tetraeder das strukturelle Hauptmerkmal. So liegen im Formeltyp M_2O_2S ($M = La-Nd$, $Sm-Lu$) [1, 2] verknüpfte $[OM_4]$ -Einheiten vor, die gemäß $\frac{2}{2}[(OM_4)_2]^{2+}$ über drei *cis*-ständige Kanten zu planaren Doppelschichten kondensiert sind. Für die Zusammensetzung M_2OS_2 ($M = Sm, Gd-Yb$) [3–5] kommt es zur Verknüpfung der $[OM_4]^{10+}$ -Tetraeder über zwei *cis*-ständige Kanten zu Ketten $\frac{1}{2}[O(M1)_{3/3}(M2)_{1/1}]^{4+}$ in Form I [5] oder über eine gemeinsame Kante und Ecken zu gewellten Schichten $\frac{2}{2}[O(M1)_{3/3}(M2)_{1/1}]^{4+}$ in Form II [3, 4]. Schließlich treten in den sauerstoffärtesten Oxidsulfiden vom Typ $M_{10}OS_{14}$ ($M = La-Nd$, Sm) [6] gemäß $\frac{6}{2}[OM_4]JS_7M_6S_7$ „isolierter“ $[OM_4]$ -Baugruppen auf.

Kürzlich wurde mitgeteilt, daß in der Kristallstruktur von $Ce_4OS_4Cl_2$ [7], dem ersten Oxidsulfidchlorid der Lanthanide, gemäß $\frac{6}{2}[O Ce_{4/1}]S_4Cl_2$ ebenfalls „isolierter“ $[OM_4]$ -Tetraeder anzutreffen sind. Über Versuche zur Abgrenzung des Existenzbereiches dieses Formeltyps bei den (leichten)

Lanthaniden und die Verfeinerung der Kristallstruktur für die beiden Endglieder ($La_4OS_4Cl_2$ und $Nd_4OS_4Cl_2$) wird im folgenden berichtet.

2. Experimentelles

2.1 Ausgangsstoffe

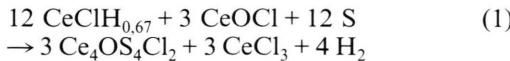
Reaktive Pulver von M_2O_3 ($M = La, Nd, Sm$) wurden durch Vakuumpyrolyse der Trinitrat-Hydrate (aus salpetersauren Lösungen der käuflichen Sesquioxide, M_2O_3 , Johnson-Matthey, 99,99%), aktives $MOCl$ ($M = La-Nd, Sm$) durch schonende Zersetzung der Trichlorid-Hydrate (aus salzsauren Lösungen der Oxide, M_2O_3 (s.o.) sowie CeO_2 und Pr_6O_{11} , Johnson-Matthey, 99,99%) unter Schutzgas gewonnen. Wasserfreie Trichloride, MCl_3 , der Lanthanide ($M = La-Nd, Sm$) sind nach der Ammoniumchlorid-Methode [8] zugänglich, die Chloridhydride, $MClH_x$ ($M = La-Pr$; $x \approx 0,67$), durch Umsetzung von MCl_3 mit äquimolaren Mengen von MH_2 (aus den Elementen) und Metall in verschweißten Tantalampullen [9], die Dichloride, MCl_2 ($M = Nd, Sm$; im Gemenge mit $NaCl$), aus MCl_3 und Natrium (Merck-Schuchardt, 99,8%) in äquimolarem Verhältnis unter analogen Bedingungen [10].

2.2 Synthesen

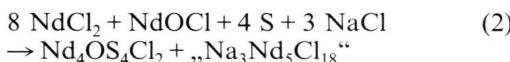
$Ce_4OS_4Cl_2$ [7] fiel als zunächst ungewolltes Nebenprodukt stets dann an, wenn mit $CeOCl$ verunreinigtes $CeClH_x$ ($x \approx 0,67$) in verschweißten Tan-

* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. Th. Schleid.

talkapseln der Oxidation mit Schwefel (Johnson-Matthey, 99,9995%) unterworfen wurde. In Gegenwart von etwas NaCl (E. Merck, suprapur; im HCl-Strom bei ca. 300 °C getrocknet) als Flußmittel sind gemäß



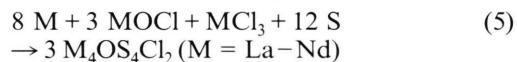
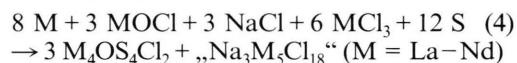
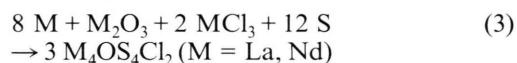
gut ausgebildete, zitronengelbe Einkristalle in Form hexagonaler Säulen zugänglich. Dabei werden Teile von NaCl mit dem entstehenden $CeCl_3$ zu „ $Na_3Ce_5Cl_{18}$ “ [11] umgesetzt. Auf analoge Weise sind auch Einkristalle von $M_4OS_4Cl_2$ mit $M = La$ und Pr erhalten worden, während mit $M = Nd$ und Sm jeweils die betreffenden (oxidchlorid-haltigen) Dichloride, MCl_2 [10], im Gemenge mit NaCl gemäß



eingesetzt wurden. Im Falle von Samarium konnte kein $Sm_4OS_4Cl_2$ nachgewiesen werden. Hier bilde-

ten sich stets Oxidsulfide ($Sm_{10}OS_{14}$ bzw. Sm_2OS_2) bzw. -chloride ($SmOCl$ [12], seltener Sm_4OCl_6 [13]) als Alternativprodukte.

Nahezu phasenreine Pulverproben von $M_4OS_4Cl_2$ ($M = La-Nd$) werden durch Umsetzung der Metalle (Johnson-Matthey, 99,9%) mit (aktivem) Sesquioxid bzw. Oxidchlorid, Trichlorid und Schwefel gemäß



erhalten. Die Bildung ternärer Selten-Erd-Chloride mit Natrium („ $Na_3M_5Cl_{18}$ “ [14]), aber auch der Zusatz von überschüssigem NaCl (und/oder MCl_3), wirken sich hierbei insofern positiv aus, als die chloridischen Schmelzen (typische Reaktionstemperaturen: 850 °C) quantitative und schnelle

	$La_4OS_4Cl_2$	$Nd_4OS_4Cl_2$
Kristallsystem		hexagonal
Raumgruppe		$P6_3mc$ (Nr. 186)
Strukturtyp		Ba_4OCl_6 [16]
Zahl der Formeleinheiten	2	
Gitterkonstanten ^a		
a [pm]	933,26(4)	914,49(6)
c [pm]	701,2(1)	683,0(2)
c/a	0,751	0,747
Molares Volumen ^a		
V_m [cm ³ mol ⁻¹]	159,25(4)	148,94(7)
Datensammlung	Vierkreisdiffraktometer Siemens-Stoe AED 2	
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07$ pm)	
Scan	ω (Breite und Geschwindigkeit: variabel)	
θ -Bereich	$2^\circ \leq \theta \leq 35^\circ$	$2^\circ \leq \theta \leq 32^\circ$
$F(000)$	664	688
μ [cm ⁻¹]	169,95	219,08
Datenkorrektur	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren	
Absorption	ψ -scan für 10 unabhängige Reflexe	
Extinktion (g · 10 ³)	5,79(3)	1,39(3)
gemessene Reflexe	9338	3494
symmetrieunabhängig	900	648
R_{int}	0,024	0,039
beobachtete Reflexe ^b	900	632
Kriterium	$ F_o \geq 2\sigma(F_o)$	
Strukturverfeinerung	Programm SHELX-76 [17]	
Streufaktoren	nach Cromer <i>et al.</i> [18]	
R	0,020	0,022
R_w	0,020	0,019
	$w = \sigma(F_o)^{-2}$	

Tab. I. $M_4OS_4Cl_2$ ($M = La$, Nd): Kristallographische Daten und ihre Bestimmung.

^a Einkristall-Vierkreisdiffraktometerdaten; ^b Listen der berechneten und beobachteten Strukturfaktoren können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57917 ($La_4OS_4Cl_2$ und $Nd_4OS_4Cl_2$), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Umsetzungen (üblicherweise sieben Tage) zu den gewünschten Oxidsulfidchloriden gewährleisten. Darüber hinaus ist die Bildung von Einkristallen, oft sogar von beiden Produktsorten, fast unvermeidlich. Schließlich lassen sich die reinen Chloridanteile der Reaktionsprodukte durch Herauslösen mit Wasser leicht aus dem Rohprodukt entfernen, ohne daß Zersetzung der (hydrolyse-unempfindlichen) Oxidsulfidchloride stattfindet. Als Tiegelmaterial für alle Umsetzungen haben sich verschweißte Tantalampullen gut bewährt; in Ampullen aus Quarzglas finden merkliche Wandreaktionen zu Sulfid-Disilicaten, $M_4S_3[Si_2O_7]$ [15], statt.

Die einkristallinen Oxidsulfidchloride, $M_4OS_4Cl_2$ ($M = La - Nd$), bilden transparente, hexagonale Säulen mit Farben, die nur für das zitronengelbe $Ce_4OS_4Cl_2$ von der Eigenfarbe der M^{3+} -Kationen abweichen.

2.3 Röntgenstrukturuntersuchungen

Geeignete Einkristalle von $La_4OS_4Cl_2$ und $Nd_4OS_4Cl_2$ wurden unter Paraffinöl ausgewählt, in

Glaskapillaren eingeschmolzen, mit Hilfe röntgenographischer Film-Methoden (Weissenberg-Aufnahmen) auf ihre Qualität geprüft und anhand von Vierkreisdiffraktometerdaten strukturell charakterisiert. Tab. I informiert über Einzelheiten der Strukturuntersuchungen. In beiden Fällen bestätigten auch Mikrosondenuntersuchungen (CAMECA, Fa. Camebax) an den vermessenen Einkristallen die molare Zusammensetzung $M:O:S:Cl \approx 4:1:4:2$.

3. Ergebnisse

Die Kristallstruktur von $M_4OS_4Cl_2$ ($M = La - Nd$, vgl. Tab. I-IV und [7]) enthält, entsprechend der prinzipiellen Isotypie mit den Oxidchloriden, M_4OCl_6 , zweiwertiger Elemente ($M = Sm$ [13], Eu [19], Yb [20]; Ba, Sr [21], Ca [22] ($\equiv Ba_4OCl_6$ -Typ [16])), zwei kristallographisch unterschiedliche M^{3+} -Kationen. ($M 1$) $^{3+}$ ist von neun „Schweranionen“ (S^{2-}/Cl^-) als dreifach-bekapptes trigonales

Punktlagen: M 1 und O in (2 b): $1/3 2/3 z/c$;
 M 2, S 1/Cl und S 2 in (6c): $x/a - x/a z/c$
 $(z/c(M 2)) = 1/4$ als willkürliche Festlegung zur Ursprungsdefinition)

$M_4OS_4Cl_2$	$M = La$	$M = Nd$
$z/c(M 1)$	0,70988(10)	0,70948(12)
$x/a(M 2)$	0,19495(1)	0,19531(2)
$z/c(O)$	0,3653(10)	0,3660(13)
$x/a(S 1/Cl)$	0,13275(11)	0,13156(14)
$z/c(S 1/Cl)$	0,64240(24)	0,64067(29)
$x/a(S 2)$	0,47056(10)	0,46945(12)
$z/c(S 2)$	0,97240(24)	0,97262(32)
$U_{11}(M 1) = U_{22}(M 1) = 2 \cdot U_{12}(M 1)$	273(2)	448(3)
$U_{33}(M 1)$	65(2)	150(4)
$U_{11}(M 2) = U_{22}(M 2)$	111(1)	205(1)
$U_{33}(M 2)$	137(1)	216(2)
$U_{23}(M 2) = -U_{13}(M 2)$	4(1)	5(1)
$U_{12}(M 2)$	78(1)	128(2)
$U_{11}(O) = U_{22}(O) = 2 \cdot U_{12}(O)$	94(17)	68(30)
$U_{33}(O)$	101(28)	181(42)
$U_{11}(S 1/Cl) = U_{22}(S 1/Cl)$	117(4)	97(7)
$U_{33}(S 1/Cl)$	182(7)	263(9)
$U_{23}(S 1/Cl) = -U_{13}(S 1/Cl)$	- 36(3)	- 30(4)
$U_{12}(S 1/Cl)$	- 36(5)	22(9)
$U_{11}(S 2) = U_{22}(S 2)$	151(4)	227(7)
$U_{33}(S 2)$	131(6)	216(8)
$U_{23}(S 2) = -U_{13}(S 2)$	- 18(3)	- 21(5)
$U_{12}(S 2)$	83(5)	115(9)

Tab. II. $M_4OS_4Cl_2$ ($M = La, Nd$): Lageparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren^a.

^a Anisotroper Temperaturfaktor in der Form: $\exp[-2\pi^2(a^*{}^2 \cdot h^2 \cdot U_{11} + \dots + b^* \cdot c^* \cdot k \cdot l \cdot 2U_{23} + \dots)]$, U_{ij} in pm^2 ; $U_{23}(M 1) = U_{13}(M 1) = U_{23}(O) = U_{13}(O) = 0$.

$M_4OS_4Cl_2$	a	c	c/a	V_m	Lit.
M = La	933,19(3)	701,22(4)	0,7514	159,24(1)	[7]
Ce	925,49(3)	694,13(3)	0,7500	155,03(1)	[7]
Pr	919,72(4)	688,53(4)	0,7486	151,87(1)	
Nd	914,25(4)	683,12(4)	0,7472	148,89(1)	

M_4OCl_6					
M = Sm	946,59(4)	717,88(4)	0,7584	167,75(2)	[13]
Eu	944,07(4)	715,60(4)	0,7580	166,32(2)	[19]
Yb	913,78(4)	688,70(5)	0,7537	149,97(2)	[20]

Tab. III. $M_4OS_4Cl_2$ ($M = La - Nd$): Gitterkonstanten [pm] und molare Volumina [$\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$] im Vergleich mit M_4OCl_6 ($M = Sm, Eu, Yb$)^a.

^a Guinier-Pulverdaten.

Tab. IV. $M_4OS_4Cl_2$ ($M = La, Ce, Nd$): Wichtige internukleare Abstände und Winkel.

$M_4OS_4Cl_2$	M =	La	Ce [7]	Nd
Abstände [pm]				
M 1-O		241,6	239,7	234,6
M 1-S 2	(3×)	288,2	284,6	280,7
-S 1'/Cl	(3×)	327,6	325,5	323,0
-S 2'	(3×)	358,1	356,1	351,7
$\bar{d}(M 1-S/Cl, CN 6)$		307,9	305,1	301,9
(CN 9)		324,6	322,1	318,5
M 2-O		237,8	235,6	232,5
M 2-S 1'/Cl	(2×)	288,8	286,4	283,2
-S 1'/Cl'		293,0	289,7	285,3
-S 2	(2×)	295,8	293,0	288,1
-S 2'	(2×)	322,4	320,1	316,5
$\bar{d}(M 2-S/Cl, CN 7)$		301,0	298,4	294,4
O-M 2	(3×)	237,8	235,6	232,5
-M 1		241,6	239,7	234,6
$\bar{d}(O-M, CN 4)$		238,8	236,6	233,0
S 1/Cl-M 2	(2×)	288,8	286,4	283,2
-M 2'		293,0	289,7	285,3
-M 1		327,6	325,5	323,0
$\bar{d}(S 1/Cl-M, CN 4)$		299,6	297,0	293,7
S 2-M 1		288,2	284,6	280,7
-M 2	(2×)	295,8	293,0	288,1
-M 2'	(2×)	322,4	320,1	316,5
-M 1'		358,1	356,1	351,7
$\bar{d}(S 2-M, CN 5)$		304,9	302,2	298,0
(CN 6)		313,8	311,2	306,9
M 2-M 2	(3×)	387,4	384,2	378,6
M 1-M 2	(3×)	392,5	388,5	382,5
Winkel [grd]				
M 2-O-M 2	(3×)	109,1	109,3	109,0
M 1-O-M 2	(3×)	109,9	109,7	109,9

Prisma umgeben. Ein O^{2-} oberhalb der aufgeweiteten gleichseitigen Dreiecksfläche aus Sulfidionen (S^{2-}) ergänzt die Koordinationssphäre von ($M 1^{3+}$) als zehnter Ligand. Sieben S^{2-}/Cl^- und ein O^{2-} bilden ein doppelt-bekapptes trigonales Prisma um ($M 2^{3+}$) (vgl. Abb. 1). Drei ($M 2^{3+}$) und ein ($M 1^{3+}$) umschließen O^{2-} als (fast) reguläres Tetraeder, wenn man die Abstände und Winkel aus Tab. IV zugrundelegt, so daß $[(O^{2-})(M 1^{3+})(M 2^{3+})_3]^{10+}$ -Tetraeder (Abb. 1) als strukturelles Hauptmerkmal betrachtet werden können. Im Unterschied zu den Strukturen der übrigen Oxidsulfide mit dreiwertigen Lanthaniden (M_2OS_2-I und -II sowie M_2O_2S) liegen diese „isoliert“ vor, wie etwa in den sauerstoffärmsten der Zusammensetzung $M_{10}OS_{14}$. Gegenüber letzteren, in denen die $[OM_4]$ -Tetraeder (Symmetrie: $\bar{4}$) gemäß $\overset{0}{\text{[}}OM_4\text{S}_4Cl_2\overset{0}{\text{]}}$ „minimal isoliert“ auf, indem sämtliche anionischen Liganden (außer O^{2-} , d.h. drei $S(1)^{2-}$, sechs Cl^- und neun $S(2)^{2-}$ pro Tetraeder; vgl. Abb. 1) die notwendige Verknüpfung zu anderen $[OM_4]$ -Einheiten (Symmetrie: $3 m$) besorgen. Überdies kann die Kristallstruktur von $M_4OS_4Cl_2$ auch als eine hexagonal-dichteste Packung von $[OM_4]$ -Einheiten (aufgrund der polaren Raumgruppe $P6_3mc$ mit gleichsinniger Ausrichtung der Tetraederspitzen $M 1$) oder gar als (verzerrt) hexagonal-dichteste Kugelpackung von M^{3+} (Stapellachse: [001], $c \approx 700$ pm) mit O^{2-} in 1/8 und „ $S 1'$ “ ($\equiv (S 1)^{2-}/Cl^- = 1:2$) in 3/8 der tetraedrischen sowie $(S 2)^{2-}$ in 3/4 der oktaedrischen Lücken angesehen werden.

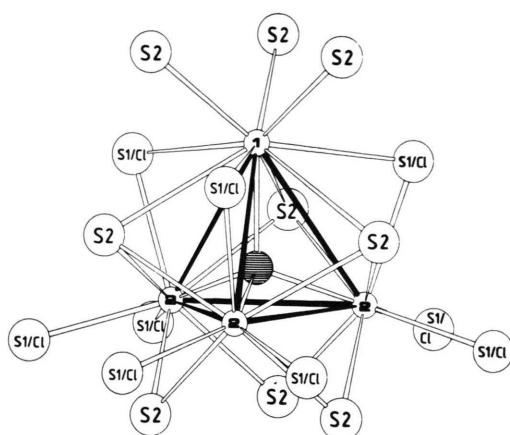


Abb. 1. $M_4OS_4Cl_2$: Isoliertes $[OM_4]$ -Tetraeder umgeben von zwölf S^{2-} und sechs Cl^- gemäß $\{_{\frac{1}{2}}[O(M 1)(M 2)_3](S 1)_3(S 2)_9(Cl)_6\}^{20-}$; M: kleine, S und Cl: große offene Kreise, O: schraffiert; Kernverbindungslien M–M: schwarz, O–M, S–M und Cl–M: offen (S1/Cl bedeutet statistische Verteilung im Verhältnis $S^{2-}:Cl^- = 1:2$ auf der „Schweranion“-Position 1).

4. Diskussion

Wenn offensichtlich mit Sauerstoff verunreinigte Ausgangsstoffe (z. B. $MOCl$ -haltiges $MCIH_x$ bzw. MC_2 , M = La–Nd, Sm) der Oxidation mit Schwefel unterzogen wurden (etwa gemäß Gleichung (1) bzw. (2)), fielen neben $M_{10}OS_{14}$ [6] auch Einkristalle der (vermeintlichen) Zusammensetzung „ M_4OS_6 “ (M = La–Nd, vgl. [7]) an. Hier liegen jedoch gemischtvalente Oxidsulfide mit einem 1:1-Verhältnis von M^{3+} und M^{4+} vor, deren Eigenschaften deutlich von jenen der untersuchten Einkristalle abweichen müßten. Die hexagonalen Säulen sind transparent und weisen stets die Eigenfarbe des betreffenden M^{3+} -Kations auf (La: farblos, Pr: blaß gelblichgrün, Nd: blaß rötlichviolett; $Ce_4OS_4Cl_2$ ist allerdings zitronengelb [7]). Gemischtvalente Oxidsulfide ($Ce_3O_3S_2$ [23] und $Ce_4O_4S_3$ [24]), die man bislang nur mit Cer kennt, sind dagegen schwarz und als Kristalle undurchsichtig.

Am Beispiel von $Ce_4OS_4Cl_2$ [7] wurde bereits gezeigt, warum von der Zusammensetzung „ Ce_4OS_6 “ Abstand genommen werden muß. Auch in $La_4OS_4Cl_2$ und $Nd_4OS_4Cl_2$ sind alle Abstände von M^{3+} nach O^{2-} innerhalb der $[OM_4]$ -Tetraeder mit Abweichungen von ca. 1% (O–M 1: 242 (M = La) bzw. 235 (M = Nd, 1×); O–M 2: 238 bzw. 233

(3×); $\bar{d} = 239$ bzw. 233 pm, CN = 4 für O^{2-} , vgl. Tab. IV) gleich. In den gemischtvalenten Oxidsulfiden des Cers, $Ce_3O_3S_2$ ($\equiv Ce^{III}_2Ce^{IV}O_3S_2$ [23]) und $Ce_4O_4S_3$ ($\equiv Ce^{III}_2Ce^{IV}_2O_4S_3$ [24]) treten jedoch zwischen Ce^{4+} und O^{2-} (≈ 217 pm) deutlich kürzere Abstände als zwischen Ce^{3+} und O^{2-} (231–242 pm) auf. Zusätzlich bestätigen Mikrosondenuntersuchungen an sämtlichen, auch röntgenographisch untersuchten Einkristallen mit Durchschnittswerten der molaren Verhältnisse von $M:O:S:Cl \approx 4:1:4:2$ die Zusammensetzung $M_4OS_4Cl_2$ für die hier beschriebenen Substanzen. Schließlich konnte diese Zusammensetzung nicht nur durch verschiedene Analysen, sondern auch durch quantitative Synthesen aus $MOCl$ (oder M_2O_3 und MC_2), Metall und Schwefel (gemäß den Gleichungen (3)–(5) mit M = La–Nd) bewiesen werden.

Unvorteilhafterweise bietet die Kristallstruktur lediglich zwei sechszählige Punktlagen (Tab. II), auf denen S^{2-} (partiell) gegen Cl^- ausgetauscht werden kann. Versuche, Cl^- gemeinsam mit S^{2-} auf der gleichen Punktlage zu verfeinern, bleiben aufgrund der nahezu identischen (röntgenographischen) Streumächtigkeiten von Cl^- und S^{2-} aussage-los. Zur Entscheidung, auf welcher Position die Substitution von S^{2-} gegen Cl^- wohl bevorzugt stattfindet, leistet das MAPLE-Konzept [25] wertvolle Hilfen. Verglichen mit der Summe der MAPLE-Werte der binären Komponenten ($A-M_2S_3$: 2859 (M = La) bzw. 2925 (M = Nd) [26]; $A-M_2O_3$: 3385 bzw. 3475 [27] und MC_2 (UCl_3 -Typ [28]): 1043 bzw. 1060 kcal/mol; gemäß $4/3 \times$ Sulfid + $1/3 \times$ Oxid + $2/3 \times$ Chlorid = 5636 bzw. 5765 kcal/mol) ist Modell A (Cl^- zu $2/3$ auf der $(S 1)^{2-}$ -Lage: 5627 bzw. 5758 kcal/mol; $\Delta < 0,2\%$) gegenüber den Modellen B (Cl^- zu $2/3$ auf der $(S 2)^{2-}$ -Lage: 5512 bzw. 5628 kcal/mol; $\Delta > 2,2\%$) und C (Cl^- zu $1/3$ verteilt über beide S^{2-} -Lagen: 5537 bzw. 5661 kcal/mol; $\Delta = 1,8\%$) deutlich begünstigt (vgl. Tab. V). So sind wohl $2/3$ der S^{2-} auf den „S 1-Positionen“ gegen Cl^- auszutauschen, wie in Tab. II und IV, Abb. 1 und der Strukturbeschreibung bereits vorweggenommen.

Die mittleren Abstände $O^{2-}-M^{3+}$ ($\bar{d} = 239$ (M = La) bzw. 233 pm (M = Nd), CN = 4) harmonieren recht gut mit jenen in $M_{10}OS_{14}$ ($\bar{d} = 245$ bzw. 241 pm) [6] oder M_2O_2S ($\bar{d} = 243$ bzw. 236 pm) [2, 29], wo ebenfalls $[(O^{2-})(M^{3+})_4]$ -Tetraeder vorliegen, obgleich in letzteren *nicht* in „isolierter“ Form. Gleiches gilt auch für die Längen der sechs

Motive der gegenseitigen Zuordnung

	O	S1/Cl	S2	CN
M 1	1/1	3/1	6/2	10
M 2	1/3	3/3	4/4	8
CN	4	4	6	

MAPLE [kcal/mol]

	Modell A	Modell B		Modell C
		M =	La / Nd	
M 1 ³⁺	(×1)	848/ 865	758/ 771	803/ 818
M 2 ³⁺	(×3)	860/ 878	856/ 874	858/ 876
O ²⁻	(×1)	543/ 561	599/ 618	570/ 589
a S 1 ²⁻ / b Cl ⁻	(×3)	172/ 175	320/ 323	241/ 244
c S 2 ²⁻ / d Cl ⁻	(×3)	380/ 391	209/ 216	289/ 298
Σ		5627/5758	5512/5628	5537/5661

Modell A: a = 1/3, b = 2/3, c = 1, d = 0;

Modell B: a = 1, b = 0, c = 1/3, d = 2/3;

Modell C: a = c = 2/3, b = d = 1/3.

Tab. V. $M_4OS_4Cl_2$: Motive der gegenseitigen Zuordnung und Madelunganteile der Gitterenergie (MAPLE) für drei Substitutionsmodelle.

Tetraederkanten ($d(M1-M2) = 393$ (M = La) bzw. 383 (M = Nd) und $d(M2-M2) = 387$ bzw. 379 pm, je 3×) im Vergleich zu jenen der „isolierten“ $[OM_4]$ -Einheiten in $M_{10}OS_{14}$ ($d(M2-M2) = 397$ (M = La) bzw. 390 (M = Nd), 4×; $d(M2-M2') = 408$ bzw. 399 pm, 2×) [6].

Die hohen Koordinationszahlen der Kationen (insbesondere CN = 10 für $(M1)^{3+}$) machen verständlich, warum $Sm_4OS_4Cl_2$ nicht existiert. Deutet sich bereits bei den anisotropen Temperaturfaktoren (vgl. Tab. II) besonders für $U_{11}(M1)$ eine starke Zunahme beim Übergang von der Lanthan-(273 pm²) über die Cer- (368 pm²) [7] zur Neodymverbindung (448 pm²) an, so verhindern wohl die strukturellen Gegebenheiten für die Position von $(M1)^{3+}$, daß ein noch kleineres Kation als Nd³⁺ eingebaut werden kann. Beim Übergang zu den voluminöseren M²⁺-Kationen im Formeltyp M_4OCl_6 der Oxidchloride ist die Ba₄OCl₆-Struktur nicht nur für Sm²⁺ [13] und Eu²⁺ [19], sondern sogar für das viel kleinere Yb²⁺ [20] möglich. In Tab. III zeigt sich deutlich der Einfluß der größeren Ionenradien für M²⁺ in M_4OCl_6 im Vergleich zu M³⁺ in $M_4OS_4Cl_2$ auf die Zellabmessungen, wenn man die Radien für S²⁻ und Cl⁻ als nahezu gleich annimmt. Mit einem molaren Volumen von

ca. 149 cm³/mol (Yb_4OCl_6 : $V_m = 150$; $Nd_4OS_4Cl_2$: $V_m = 149$ cm³/mol) ist wohl die untere Grenze des Existenzbereiches der Ba₄OCl₆-Struktur für Lanthanid-Derivate erreicht (nur Ca₄OCl₆ weist mit 146,8 cm³/mol [22] einen noch kleineren Wert auf) – für $Sm_4OS_4Cl_2$ wären dagegen rund 144 cm³/mol zu erwarten.

Schlußbemerkung

Inzwischen ist auch die Darstellung und Charakterisierung von isotypen Nitridsulfidchloriden $M_4NS_3Cl_3$ (M = La – Nd) [30] mit Ba₄OCl₆-Struktur gelungen, bei denen sich die Notwendigkeit der statistischen Besetzung einer Anionenlage mit S²⁻ und Cl⁻ gleichzeitig nicht ergibt. Auch hier setzt $Nd_4NS_3Cl_3$ mit $V_m = 151,4$ cm³/mol die untere Marke des Existenzbereiches.

Wir danken Prof. Dr. G. Meyer (Institut für Anorganische Chemie) für sein Interesse an dieser Arbeit und die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln sowie Prof. Dr. H. Schmalzried und Dr. J. Koepke (Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie sowie Sonderforschungsbereich 173) für die Mikrosondenuntersuchungen.

- [1] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **2**, 60 (1949); M. Leskelä, L. Niinistö, *J. Solid State Chem.* **19**, 245 (1976).
- [2] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **205**, 117 (1993).
- [3] Th. Schleid, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28**, 557 (1991); **29**, 1015 (1992); F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Naturforsch.* **47b**, 1614 (1992).
- [4] K.-J. Range, K. G. Lange, A. Gietl, *J. Less-Common Met.* **158**, 137 (1990).
- [5] Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **602**, 39 (1991).
- [6] Th. Schleid, F. Lissner, *J. Less-Common Met.* **175**, 309 (1991).
- [7] Th. Schleid, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28**, 737 (1991).
- [8] G. Meyer, P. Ax, *Mater. Res. Bull.* **17**, 1447 (1982); G. Meyer, *Inorg. Synth.* **25**, 146 (1989).
- [9] Hj. Mattausch, W. Schramm, R. Eger, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **530**, 43 (1985); G. Meyer, S.-J. Hwu, S. Wijeyesekara, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **25**, 4811 (1986).
- [10] G. Meyer, Th. Schleid, *J. Less-Common Met.* **116**, 187 (1986); *Inorg. Chem.* **26**, 217 (1987).
- [11] K. Krämer, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **589**, 96 (1990).
- [12] D. H. Templeton, C. H. Dauben, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 6069 (1953); G. Meyer, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **533**, 181 (1986).
- [13] Th. Schleid, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **553**, 231 (1987).
- [14] F. Lissner, K. Krämer, Th. Schleid, G. Meyer, Z. Hu, G. Kaindl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620** (1994), im Druck.
- [15] T. Siegrist, W. Petter, F. Hulliger, *Acta Crystallogr. B* **38**, 2872 (1982); M. Grupe, F. Lissner, Th. Schleid, W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **616**, 53 (1992).
- [16] B. Frit, B. Holmberg, J. Galy, *Acta Crystallogr. B* **26**, 16 (1970).
- [17] G. M. Sheldrick, *SHELX-76: Program for Crystal Structure Determination and Refinement from Diffractometer Data*, Cambridge, U.K. (1976).
- [18] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr. A* **24**, 321 (1968); D. T. Cromer, D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- [19] Th. Schleid, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **554**, 118 (1987).
- [20] Th. Schleid, G. Meyer, *J. Less-Common Met.* **127**, 161 (1987).
- [21] B. Frit, M. M. Chbany, B. Tanguy, P. Hagenmuller, *Bull. Soc. Chim. France* **1968**, 127 (1968); B. Tanguy, B. Frit, A. Levasseur, R. Olazcuaga, C. Fouassier, *Compt. Rend. Acad. Sci. [Paris] C* **270**, 1239 (1970).
- [22] H.-J. Meyer, G. Meyer, M. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **596**, 89 (1991).
- [23] M. Guittard, J. Dugué, *C. R. Acad. Sci. Paris* **287**, 173 (1978); J. Dugué, D. Carré, M. Guittard, *Acta Crystallogr. B* **35**, 1550 (1979).
- [24] W. Wichelhaus, *Angew. Chem.* **90**, 476 (1978); J. Dugué, D. Carré, M. Guittard, *Acta Crystallogr. B* **34**, 3564 (1978).
- [25] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **78**, 52 (1966); *Adv. Fluor. Chem.* **6**, 387 (1970); *Angew. Chem.* **82**, 7 (1970); *Izv. Jugoslav. Centr. Krist. [Zagreb]* **8**, 21 (1973).
- [26] P. Besançon, C. Adolphe, J. Flahaut, *Mater. Res. Bull.* **4**, 227 (1969); Th. Schleid, F. Lissner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **615**, 19 (1992).
- [27] J. X. Boucherle, J. Schweizer, *Acta Crystallogr. B* **31**, 2745 (1975); P. Aldebert, J. P. Traverse, *Mater. Res. Bull.* **14**, 303 (1979).
- [28] B. Morosin, *J. Chem. Phys.* **49**, 3007 (1968).
- [29] B. Morosin, D. J. Newman, *Acta Crystallogr. B* **29**, 2647 (1973).
- [30] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung; vorgestellt auf der 24. GDCh-Hauptversammlung, Hamburg, 5.-11. 9. 1993.