



HAL
open science

Zwei strukturverwandte Oxidnitridchalkogenide der Lanthanoide: Tb_3ONSe_2 und $La_5O_2NS_4$

Falk Lissner, Sabine Strobel, Thomas Schleid

► **To cite this version:**

Falk Lissner, Sabine Strobel, Thomas Schleid. Zwei strukturverwandte Oxidnitridchalkogenide der Lanthanoide: Tb_3ONSe_2 und $La_5O_2NS_4$. *Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2009, 636 (1), pp.149. 10.1002/zaac.200900446 . hal-00542554

HAL Id: hal-00542554

<https://hal.science/hal-00542554>

Submitted on 3 Dec 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**Zwei strukturverwandte Oxidnitridchalkogenide der
 Lanthanoide: Tb₃ONSe₂ und La₅O₂NS₄**

Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.200900446
Wiley - Manuscript type:	Article
Date Submitted by the Author:	15-Sep-2009
Complete List of Authors:	Lissner, Falk; Universitaet Stuttgart, Institut fuer Anorganische Chemie Strobel, Sabine; Universitaet Stuttgart, Institut fuer Anorganische Chemie Schleid, Thomas; Universitaet Stuttgart, Institut fuer Anorganische Chemie
Keywords:	Lanthanides, Oxides, Nitrides, Sulfides, Selenides



1
2
3 *Z. Anorg. Allg. Chem.*
4
5
6
7
8
9

10
11
12 **Zwei strukturverwandte Oxidnitridchalkogenide der**
13 **Lanthanoide: Tb_3ONSe_2 und $La_5O_2NS_4$**
14
15

16
17
18
19 **Two Structurally Related Oxide Nitride Chalcogenides of the**
20 **Lanthanoids: Tb_3ONSe_2 and $La_5O_2NS_4$**
21
22
23

24
25
26
27
28
29 **Falk Lissner, Sabine Strobel und Thomas Schleid***
30
31
32

33
34
35
36
37 Bei der Redaktion eingegangen am

2009.

38
39
40
41
42
43
44 *Professor Arndt Simon zum 70. Geburtstag gewidmet*
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54

55
56 * Prof. Dr. Thomas Schleid

57 Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart

58 Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart

59 Telefax: +49(0)711/685-64241

60 E-Mail: schleid@iac.uni-stuttgart.de

Abstract. The structurally related oxide nitride chalcogenides Tb_3ONSe_2 and $\text{La}_5\text{O}_2\text{NS}_4$ can be prepared by the oxidation of the respective lanthanoid metal ($M = \text{Tb}$ and La) with selenium or sulfur and sodium azide (NaN_3) in the presence of oxygen-containing impurities, when iodine (I_2) or the corresponding lanthanoid trichloride ($M\text{Cl}_3$) is used as sodium trap for the formation of NaI or NaCl , respectively. The thermal treatment of these mixtures along with additional NaI or NaCl as flux at $900\text{ }^\circ\text{C}$ in evacuated silica tubes yields of transparent, yellow polyhedra in the case of Tb_3ONSe_2 or orange, lath-shaped crystals of $\text{La}_5\text{O}_2\text{NS}_4$. Both monoclinic structures ($C2/m$, $Z = 4$) were determined from X-ray single-crystal diffraction data (Tb_3ONSe_2 : $a = 1548.85(9)$, $b = 392.02(2)$, $c = 968.61(6)$ pm, $\beta = 97.194(3)^\circ$; $\text{La}_5\text{O}_2\text{NS}_4$: $a = 1571.13(8)$, $b = 409.67(2)$, $c = 1681.03(9)$ pm, $\beta = 101.204(3)^\circ$). The crystal structure of Tb_3ONSe_2 comprises three crystallographically different Tb^{3+} cations residing in six- and sevenfold coordination of the respective anions, whereas the crystal structure of $\text{La}_5\text{O}_2\text{NS}_4$ shows even five different La^{3+} cations with coordination numbers from six to eight. For the first time in the chemistry of oxide nitride chalcogenides of the lanthanides, an ordering of the light anions (O^{2-} and N^{3-}) is observed, and proper structure descriptions based on vertex- and edge-connected $[\text{OM}_4]^{10+}$ and $[\text{NM}_4]^{9+}$ tetrahedra ($M = \text{Tb}$ and La) becomes possible. As main structural feature, a bulky chain $\infty^1\{[\text{ONTb}_3]^{4+}\}$ running along $[010]$ can be detected in the crystal structure of Tb_3ONSe_2 . The same morphology, but a different chemistry is realized in the related crystal structure of $\text{La}_5\text{O}_2\text{NS}_4$, where these topologically equivalent strands $\infty^1\{[\text{O}_2\text{La}_3]^{5+}\}$ and an additional second chain $\infty^1\{[\text{NLa}_2]^{3+}\}$, built up by vertex- and edge connected $[\text{NLa}_4]^{9+}$ tetrahedra, compose the compound. As supporting tool for the distinction of the O^{2-} and N^{3-} anions in both crystal structures, the bond-valence concept is also applied.

Keywords: Lanthanides; Oxides; Nitrides; Sulfides; Selenides

Einleitung

Die faszinierende Verbindungsklasse der Nitridchalkogenide der Lanthanide ($M = \text{La} - \text{Ho}$) hielt erstmals 1992 Einzug in die Literatur und konnte seitdem Jahr für Jahr um weitere neue Vertreter erweitert werden [1]. Nach der Synthese und strukturellen Charakterisierung von ternären Nitridchalkogeniden mit einfachen Zusammensetzungen wie M_3NCh_3 ($M = \text{La} - \text{Nd}$, Sm , $\text{Gd} - \text{Ho}$; $Ch = \text{S}$, Se) [2 - 4], $M_4N_2Ch_3$ ($M = \text{La} - \text{Nd}$, Tb ; $Ch = \text{S} - \text{Te}$) [5 - 9] und M_5NSe_6 ($M = \text{Pr}$) [10], wurden zudem halogenidhaltige Derivate der Formeltypen $M_4NCh_3X_3$ ($M = \text{La} - \text{Nd}$, Gd ; $Ch = \text{S}$, Se ; $X = \text{Cl}$, Br) [11], $M_6N_3S_4X$ ($M = \text{La} - \text{Nd}$; $X = \text{Cl}$, Br) [12], $M_5N_3S_2Cl_2$ ($M = \text{Pr}$) [13] oder M_3N_2SeBr ($M = \text{Nd}$) [14] erhalten, bei denen die chemische Identität zunächst oft keineswegs eindeutig war, da isoelektronische Ionenpaare wie $\text{S}^{2-}/\text{Cl}^-$, $\text{Se}^{2-}/\text{Br}^-$ oder $\text{Te}^{2-}/\text{I}^-$ eine Unterscheidung dieser Anionen auf röntgenographischem Wege entweder nur schwierig oder gar nicht möglich machten. Zusätzlich verschärft wurde diese Problematik noch durch die Option einer oxidischen Kontamination auch oxidhaltige Spezies erhalten zu haben, die mittlerweile ebenfalls als Oxidnitridchalkogenide der Lanthanide in Form von definierten Phasen wie etwa M_3ONSe_2 ($M = \text{Ce} - \text{Nd}$) [15] oder $M_{19}ON_7Se_{16}I_2$ ($M = \text{La}$) [16] schon literaturbekannt sind. Speziell bei der 1997 publizierten und als Praseodymnitridsulfidchlorid der Zusammensetzung $\text{Pr}_5\text{N}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ [13] identifizierten Verbindung ließ sich in diesem Zusammenhang gemäß der Formulierung $\text{Pr}_5\text{O}_x\text{N}_{3-x}\text{S}_{2+x}\text{Cl}_{2-x}$ für den Grenzfall mit $x = 2$ sogar über ein chloridfreies Oxidnitridsulfid, nämlich $\text{Pr}_5\text{O}_2\text{NS}_4$, spekulieren. Sämtliche Kristallstrukturen dieser Verbindungsklassen, ganz gleich, ob von oxidischer und/oder nitridischer Natur, werden von sauerstoff- bzw. stickstoffzentrierten M^{3+} -Tetraedern $[LM_4]^{n+}$ ($L = \text{Leichtanion: } \text{O}^{2-} \text{ oder } \text{N}^{3-}$, $n = 9 - 10$) dominiert. Je nach Kondensationsgrad dieser Tetraeder oder dem Verhältnis $M : L$ können Kristallstrukturen mit isolierten Tetraedern, eindimensionalen Ketten (oder kompliziert aufgebauten Gebinden solcher Ketten) und sogar zweidimensionalen Schichten beobachtet werden. Erstmals konnten wir nun Einkristalle von derart guter Qualität gewinnen, dass bei beiden Titelverbindungen, Tb_3ONSe_2 und $\text{La}_5\text{O}_2\text{NS}_4$, eine Ausordnung der Leichtanionen (O^{2-} und N^{3-}) anhand von Einkristallröntgenstrukturanalysen gelungen ist. Zudem soll über die enge Strukturverwandtschaft beider Verbindungen im Folgenden berichtet werden.

Experimentelles

Bei der Umsetzung von Terbium (ChemPur; 99,9 %) mit Selen (Aldrich; 99,99 %), Natriumazid (NaN_3 ; E. Merck; 99,9 %) und elementarem Iod (ChemPur; 99 %) in evakuierten Kieselglasampullen erhält man unter Verwendung von Natriumiodid (NaI ; ChemPur; 99,9 %) als Flussmittel nach sieben Tagen bei 900 °C als Nebenprodukt Einkristalle eines Oxidnitridselenids der Zusammensetzung Tb_3ONSe_2 . Bei dem Versuch, ternäres Tb_3NSE_3 in Analogie zu der entsprechenden Dysprosium- oder Holmiumverbindung zu erhalten, setzten wir elementares Iod ein, um die Umsetzung des aus NaN_3 entstehenden Natriums zu NaI zu provozieren. Das Iod wurde wohlweislich im großzügigen Überschuss hinzugefügt, eingedenk der Tatsache, dass das Abschmelzen der befüllten Reaktionsampullen, trotz Kühlung mit flüssigem Stickstoff, zu Halogen-Verlusten führen kann. Die Bildung von anionisch derivatisierten Verbindungen wie z. B. vom Formeltyp $M_6\text{N}_3\text{Se}_4\text{I}$ nach dem Vorbild der leichteren Homologenserie $M_6\text{N}_3\text{S}_4\text{X}$ ($M = \text{La} - \text{Nd}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$) [12] oder auch $\text{Pr}_{19}\text{ON}_7\text{Se}_{16}\text{I}_2$ [16] haben wir dabei billigend in Kauf genommen. Die Beobachtung, dass nach dem Abkühlen und Öffnen der Ampullen kräftig gelbe, flächenreiche Einkristalle neben den dunkelbraunen Nadeln der eigentlichen Zielverbindung Tb_3NSE_3 zugegen waren, deutete bereits auf eine oxidhaltige Spezies hin, die sich letztendlich als die neue Verbindung Tb_3ONSe_2 identifizieren ließ.

Orangefarbene, lattenförmige Einkristalle der zweiten Titelverbindung $\text{La}_5\text{O}_2\text{NS}_4$ konnten zunächst ebenfalls als Nebenprodukt aus einem Gemenge unterschiedlichster Produktphasen isoliert werden. Bei Versuchen, übergangsmetallhaltige Lanthannitridsulfide zu synthetisieren, entstand in evakuierten Kieselglasampullen nach 18 Tagen bei 900 °C durch Umsetzung von Lanthan (ChemPur; 99,9 %), Kupfer (ChemPur; 99,8 %) und Zink (ChemPur; 99,995 %) mit Schwefel (ChemPur; 99,999 %), Natriumazid (NaN_3 ; ChemPur; 99,9 %) und Lanthantrichlorid (LaCl_3 ; gewonnen aus La_2O_3 (Johnson-Matthey; 99,999%) nach der Ammoniumchloridmethode [17]) in Gegenwart von Natriumchlorid (NaCl ; ChemPur; 99,9 %) als Flussmittel leider nicht die gewünschten Zielphasen, sondern ein Produktgemenge, in dem unter anderem die Verbindungen La_3NS_3 [3], LaOCl [18], ZnS [19], $\text{NaLa}_{10}\text{NS}_{14}$ [20] und $\text{La}_5\text{O}_2\text{NS}_4$ enthalten waren.

Die Verunreinigungen mit Sauerstoff sind in beiden Fällen entweder durch den Einsatz oxidhaltiger Edukte zu erklären oder können durch Risse in der Ampullenwand, die beim Abkühlen unterhalb von 400 °C gelegentlich auftreten, verursacht worden sein.

1
2
3 Die beiden Lanthanoid(III)-Oxidnitridchalkogenide Tb_3ONSe_2 und $La_5O_2NS_4$ blieben beim
4 Versetzen mit Wasser beständig, wodurch das Auswählen von Einkristallen für die
5 Röntgenstrukturanalyse sehr erleichtert wurde. Ein jeweils unter flüssigem Paraffin
6 selektiertes Exemplar von Tb_3ONSe_2 und $La_5O_2NS_4$ wurde auf einem Kappa-CCD-
7 Diffraktometer der Fa. Bruker-Nonius (Karlsruhe) vermessen. Ausführliche Datenauflistungen
8 zu diesen Messungen finden sich in den Tabellen 1 bis 3 wieder.
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Strukturbeschreibungen, Ergebnisse und Diskussion

Die durch Röntgenbeugungsmethoden ermittelte monokline und basiszentrierte Metrik von Tb_3ONSe_2 ($a = 1548,85(9)$, $b = 392,02(2)$, $c = 968,61(6)$ pm, $\beta = 97,194(3)^\circ$) wies auf keine bislang bekannte Verbindung auf dem Gebiet von Nitridchalkogeniden der Lanthanoide hin, so dass erst die Auswertung des vollständigen Datensatzes ein neues Oxidnitridselenid des Terbiums offenbarte. Erstmals in der Strukturchemie von Oxidnitridchalkogeniden deuteten dabei signifikante Anzeichen bei der Analyse der anisotropen Auslenkungsparameter auf eine mögliche Ausordnung der Leichtanionen O^{2-} und N^{3-} in der Kristallstruktur hin. Bei der Strukturverfeinerung des Terbiumoxidnitridselenids ließ sich anfänglich nur die Position des Nitridanions anisotrop verfeinern. Die zweite Leichtanionenlage, auf der zunächst eine Verfeinerung als Nitrid- bzw. als statistisch verteiltes Oxid und Nitrid angenommen wurde, konnte letztendlich nur durch Belegung mit einem reinen Oxidation auch anisotrop verfeinert werden, was mit signifikant absinkenden Residualwerten einherging. Die als sicher anzunehmende chemische Identität des Se^{2-} -Anions (nur Γ hätte sich als Schweranion noch in die Kristallstruktur einbauen können) ließ von vornherein nur den "Chemismus" eines Oxidnitridselenids des dreiwertigen Terbiums zu. Sowohl alle Tb^{3+} -Kationen als auch alle Anionen in der Elementarzelle der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ besetzen die allgemeine Lage (4i). Während $(\text{Tb}1)^{3+}$ von insgesamt sieben Anionen (jeweils zwei O^{2-} - und N^{3-} -Leichtanionen und drei Se^{2-} -Schweranionen) in Form eines überkappten trigonalen Prismas (Abb. 1, oben) koordiniert ist, werden für die übrigen beiden Tb^{3+} -Kationen lediglich anionische Sechserkoordinationen beobachtet. Die Umgebung von $(\text{Tb}2)^{3+}$ kann als stark deformiertes Oktaeder aus zwei O^{2-} -, einem N^{3-} - und drei Se^{2-} -Anionen (Abb. 1, Mitte) beschrieben werden, wohingegen die Koordinationssphäre um $(\text{Tb}3)^{3+}$ deutlich einem Oktaeder aus einem N^{3-} -Anion mit kurzem Abstand zum Zentralatom und fünf weiter entfernten Se^{2-} -Anionen gleicht (Abb. 1, unten). Die Abstände $d(\text{Tb}^{3+}-\text{O}^{2-})$ bewegen sich innerhalb eines engen Intervalls zwischen 229 und 232 pm und heben sich damit von den Abständen $d(\text{Tb}^{3+}-\text{N}^{3-})$ bzw. $d(\text{Tb}^{3+}-\text{Se}^{2-})$, die Werte zwischen 217 und 235 pm bzw. 285 und 319 pm (Tab. 4) aufweisen, deutlich ab. Mit Ausnahme des Abstands $d((\text{Tb}3)^{3+}-\text{N}^{3-})$ von 217 pm stimmen die übrigen Werte beim Vergleich mit denen in der Kristallstruktur von $\text{Tb}_4\text{N}_2\text{Se}_3$ [6], in der *cis*-kantenverknüpfte $[\text{NTb}_4]^{9+}$ -Tetraeder unendliche Ketten $\infty \{[\text{NTb}_2]^{3+}\}$ bilden, sehr gut überein. Dort findet man Abstände $d(\text{Tb}^{3+}-\text{N}^{3-})$ von 226 bis 236 pm und $d(\text{Tb}^{3+}-\text{Se}^{2-})$ von 284 bis 319 pm vor. In der neuen Kristallstruktur von Tb_3ONSe_2 bilden die

1
 2
 3 Koordinationssphären um die Leichtanionen (O^{2-} und N^{3-}) einmal mehr die für diese
 4
 5 Kristallchemie so typischen leichtanionenzentrierten (M^{3+})₄-Tetraeder ($M = La - Ho$) den
 6
 7 Ausgangspunkt für das strukturelle Hauptmerkmal. $\infty \{[O_2Tb_6]^{14+}\}$ -Tetraederdoppel aus zwei
 8
 9 $[OTb_4]^{10+}$ -Einheiten mit gemeinsamer Kante ($d(Tb1)^{3+} \dots (Tb1)^{3+} = 366$ pm), die über ihre vier
 10
 11 freien Ecken (Tb2) zur Endloskette $\infty \{[O_2Tb_4]^{8+}\}$ entlang [010] verknüpft sind und somit den
 12
 13 Strängen $\infty \{[N_2La_4]^{6+}\}$ in der Kristallstruktur von $La_4N_2S_3$ [7] gleichen, bilden den
 14
 15 $\infty \{[OTb_2]^{4+}\}$ -Zentralstrang. Dieser wird nun gemäß Abbildung 2 an jeweils zwei sich
 16
 17 gegenüberliegenden Kanten durch Ankondensation von $[NTb_4]^{9+}$ -Einheiten über drei Tb^{3+} -
 18
 19 Kationen zu einem eindimensional unendlichen Kettengebilde $\infty \{[ONTb_3]^{4+}\}$
 20
 21 vervollständigt. Das neu hinzugekommene und bezüglich der Tetraederverknüpfung terminal
 22
 23 fungierende ($Tb3$)³⁺-Kation weist mit 217 pm den kürzesten aller Abstände $d(L^{n-} - Tb^{3+})$ ($L =$
 24
 25 O^{2-} oder N^{3-}) auf. Dieses recht kompliziert aufgebaute Stranggebilde lässt eine alternative
 26
 27 Beschreibung zu, wenn Ketten aus *cis*-kantenverknüpften, alternierenden $[OTb_4]^{10+}$ - und
 28
 29 $[NTb_4]^{9+}$ -Tetraedern zu Grunde gelegt werden. Die Kondensation dieser aus den
 30
 31 Kristallstrukturen von Dy_2OS_2 [24] und $Tb_4N_2S_3$ [6] bekannten Stränge über (Tb1...Tb1)-
 32
 33 Kanten zum eindimensional unendlichen Tetraederverknüpfungsmotiv $\infty \{[ONTb_3]^{4+}\}$ trägt
 34
 35 aus dieser Perspektive durchaus zum strukturellen Verständnis bei. Die Projektion auf die
 36
 37 (010)-Ebene der Kristallstruktur von Tb_3ONSe_2 (Abb. 3) zeigt den Blick entlang der parallel
 38
 39 aufgereihten Stränge und lässt zusätzlich die jeweils in deren Zentren befindlichen
 40
 41 Inversionszentren ($\bar{1}$) gut erkennen. Die Se^{2-} -Anionen, die Koordinationszahlen von sechs für
 42
 43 ($Se1$)²⁻ und fünf für ($Se2$)²⁻ gegenüber den Tb^{3+} -Kationen aufweisen (Tab. 6),
 44
 45 vervollständigen zur Ladungsneutralisation und dreidimensionalen Vernetzung die
 46
 47 Kristallstruktur von Tb_3ONSe_2 . Dieses hier beschriebene Motiv des aus verknüpften
 48
 49 $[OTb_4]^{10+}$ - und $[NTb_4]^{9+}$ -Tetraedern aufgebauten Stranggebildes $\infty \{[ONTb_3]^{4+}\}$ ist ebenfalls
 50
 51 Bestandteil der Kristallstruktur von $Pr_5N_3S_2Cl_2$ [13], in der augenscheinlich jedoch nur N^{3-} -
 52
 53 zentrierte (Pr^{3+})₄-Tetraeder zu analogen Strängen $\infty \{[N_2Pr_3]^{3+}\}$ kondensiert sind. Hier ist
 54
 55 allerdings ein zusätzlicher translationskommensurabler Strang der Sorte II aus $\infty \{[NLa_2]^{3+}\}$ -
 56
 57 analogen Ketten (Abb. 5, unten) der $La_4N_2S_3$ -Struktur [7] nötig, um das Gesamtbild dieser
 58
 59 Verbindung zu vervollständigen. Die Kristallstruktur mit dem gleichen Formeltyp M_3ONSe_2 ,
 60
 jedoch mit $M = Ce - Nd$ [15], über die erst kürzlich berichtet wurde, unterscheidet sich
 dagegen grundsätzlich von der des hier vorgestellten Terbiumoxidnitridselenids Tb_3ONSe_2 .

1
2
3
4 Dort lassen sich neben den bekannten Ketten $\infty^1 \{[(O/N)M_2]^{3,5+}\}$ aus *cis*-kantenverknüpften
5
6 $[(O/N)M_4]^{9,5+}$ -Tetraedern ($M = \text{Ce} - \text{Nd}$) auch stufenartig aufgebaute Schichten
7
8 $\infty^2 \{[(O/N)_4M_5]^{5+}\}$ aus ecken- und kantenverknüpften $[(O/N)M_4]^{9,5+}$ -Tetraedern hervorheben.
9
10 Eine Ausordnung der Leichtanionen wie in den Titelverbindungen ist aber allein schon durch
11 die Tatsache nicht möglich, dass aus Elektroneutralitätsgründen ein Verhältnis $\text{O}^{2-} : \text{N}^{3-}$ von 1
12 : 1 vorliegen muss, was die separate Verteilung auf drei kristallographisch unterschiedliche
13
14 Atomlagen mit gleicher *Wyckoff*-Notation ($4i$) in der Raumgruppe $C2/m$ jedoch nicht zulässt.
15
16 Auffällige Übereinstimmungen mit den Röntgenstrukturdaten von Tb_3ONSe_2 weist die
17 ebenfalls durch Röntgenbeugungsmethoden ermittelte Metrik von $\text{La}_5\text{O}_2\text{NS}_4$ ($a = 1571,13(8)$,
18
19 $b = 409,67(2)$, $c = 1681,03(9)$ pm, $\beta = 101,204(3)^\circ$) auf. Mit Ausnahme einer sehr starken
20
21 Aufweitung der c -Achse liegen die übrigen Gitterparameter durchaus in der Größenordnung
22
23 des Terbiumoxidnitridselenids. Zusätzlich folgt aus der Reflexstatistik durch systematische
24
25 Auslöschungen dieselbe Raumgruppe ($C2/m$). Wiederum liegen alle Teilchen (fünf La^{3+} -
26
27 Kationen und die Anionen ($2 \times \text{O}^{2-}$, $1 \times \text{N}^{3-}$ und $4 \times \text{S}^{2-}$)) auf der allgemeinen Punktlage ($4i$).
28
29 Zunächst gingen wir davon aus, ein zur Praseodymverbindung $\text{Pr}_5\text{N}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ [13] isotypes
30
31 Lanthannitridsulfidchlorid $\text{La}_5\text{N}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ erhalten zu haben, was jedoch beim Versuch, die N^{3-} -
32
33 Anionen analog zur Kristallstruktur von Tb_3ONSe_2 anisotrop zu verfeinern für zwei der drei
34
35 kristallographisch unterschiedlichen Teilchen scheiterte. Erst die in Tabelle 3 getroffene
36
37 Zuordnung der O^{2-} - und N^{3-} -Anionen auf die dort angegebenen Lageparameter ließen
38
39 vernünftige anisotrope Auslenkungsparameter und ein deutliches Absinken der Residualwerte
40
41 erkennen (vgl. Tab. 1 und 3). Angefangen mit einem wR_2 von 4,82 % ($R_1 = 2,12$ %) im Falle
42
43 eines möglichen Nitridsulfidchlorids $\text{La}_5\text{N}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ über eine Substitution aller N^{3-} - durch O^{2-} -
44
45 Anionen (was chemisch gesehen allerdings unsinnig ist!) mit Werten von $wR_2 = 4,35$ % und
46
47 $R_1 = 2,02$ % gelangte man schließlich gemäß der Formulierung $\text{La}_5\text{O}_x\text{N}_{3-x}\text{S}_{2+x}\text{Cl}_{2-x}$ mit $x = 2$
48
49 zu einem chloridfreien Oxidnitridsulfid des Lanthans mit der Zusammensetzung $\text{La}_5\text{O}_2\text{NS}_4$
50
51 ($wR_2 = 4,30$ % und $R_1 = 1,99$ %), so dass wie bereits im Falle von Tb_3ONSe_2 erneut eine
52
53 statistikfreie Beschreibung der Kristallstruktur möglich war. Durch qualitative
54
55 Elektronenstrahlmikrosonden-Untersuchungen (CAMECA, Paris/F) an dem gemessenen
56
57 Einkristall von $\text{La}_5\text{O}_2\text{NS}_4$ konnte die durchaus mögliche Gegenwart von Cl^- nahezu sicher
58
59 ausgeschlossen werden. Für die Nummerierung der Teilchen wurde sich streng an die
60
Zuordnung der Lageparameter der Kristallstruktur von $\text{Pr}_5\text{N}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ [13] gehalten, in der eine
Separation der zentrierten Tetraeder in die beiden vorliegenden Strangsorten I und II erfolgte.
Somit erhält man für die Koordinationssphäre um $(\text{La}1)^{3+}$ ein zweifach überkapptes trigonales

Antiprisma, das aus vier O^{2-} - und vier S^{2-} -Anionen gebildet wird (Abb. 4a, *oben*), wobei sich das Sulfidteilchen $(S2)^{2-}$ durch einen auffällig großen Abstand ($d(La^{3+}-S^{2-}) = 367$ pm) von den übrigen Werten ($d(La^{3+}-S^{2-}) = 312 - 313$ pm) abhebt. Die Abstände $d(La^{3+}-O^{2-})$ liegen dagegen zwischen 238 und 243 pm recht eng beieinander (Tab. 5). Am Aufbau des gleichen Stranggebüdes wie $(La1)^{3+}$ sind die beiden Kationen $(La2)^{3+}$ und $(La3)^{3+}$ beteiligt, deren Koordinationssphären als zweifach bzw. einfach überkappte trigonale Prismen (Abb. 4a, *Mitte* und *unten*) zu beschreiben sind, die drei O^{2-} - sowie fünf S^{2-} -Anionen für $(La2)^{3+}$ bzw. nur ein O^{2-} - sowie sechs S^{2-} -Anionen für $(La3)^{3+}$ aufweisen. Folglich besteht diese als Strang der Sorte I bezeichnete eindimensional unendliche Kette in $La_5O_2NS_4$ nur aus verknüpften $[OLa_4]^{10+}$ -Tetraedern mit identischer Morphologie wie das Stranggebüde ${}^1\{[ONTb_3]^{4+}\}$ der Kristallstruktur von Tb_3ONSe_2 (vgl. hierzu Abb. 2 mit Abb. 5, *oben*, und Abb. 3 mit Abb. 6). Da dieses Tetraederkondensationsmotiv ${}^1\{[O_2La_3]^{5+}\}$ in der Kristallstruktur von $La_5O_2NS_4$ lediglich zentrierende O^{2-} -Anionen aufweist, muss die zweite translationskommensurable Kette (Strang II) sinnvollerweise nur aus N^{3-} -zentrierten $(La^{3+})_4$ -Tetraedern zusammengesetzt sein. Für die an dessen Aufbau beteiligten Kationen $(La4)^{3+}$ und $(La5)^{3+}$ liegen Koordinationszahlen von sechs und sieben mit Polyedern in Form von trigonalen Prismen bzw. überkappten trigonalen Antiprismen (Abb. 4b, *unten*) vor (vgl. dazu auch Tab. 7). Jeweils zwei N^{3-} -Anionen mit Werten $d(La^{3+}-N^{3-})$ zwischen 236 und 244 pm sowie vier bzw. fünf S^{2-} -Anionen im Intervall $d(La^{3+}-S^{2-})$ von 289 bis 326 pm passen sehr gut in das von Lanthannitridsulfiden her bekannte Abstandsszenario. Besonders in der Kristallstruktur von $La_4N_2S_3$ [7] selbst, in welchem Dimere ${}^0\{[N_2La_6]^{12+}\}$ aus zwei kantenverknüpften $[NLa_4]^{9+}$ -Tetraedern über die vier frei gebliebenen Ecken verbunden die strukturbestimmenden Endlosstränge ${}^1\{[N(La1)_{2/2}^k(La2)_{2/2}^c]^{3+}\}$ ausbilden, liegen die beiden kristallographisch unabhängigen La^{3+} -Kationen ebenfalls in einer Sechser- und einer Siebenerkoordination aus jeweils zwei N^{3-} -Anionen mit Werten $d(La^{3+}-N^{3-})$ zwischen 234 und 244 pm sowie vier bzw. fünf S^{2-} -Anionen im Abstandsintervall $d(La^{3+}-S^{2-})$ von 288 bis 341 pm vor. Aber auch der strukturelle Zusammenhang der Oxidnitridselenide Tb_3ONSe_2 und $La_5O_2NS_4$ untereinander sollte noch einmal betont werden. Wie eingangs erwähnt, lässt sich beim Vergleich der Kristallmetrik, der Raumgruppe und der *Wyckoff*-Lagen nur eine markante Abweichung bezüglich der kristallographischen *c*-Achse finden, die für $La_5O_2NS_4$ um ca. 712 pm länger ausfällt als für Tb_3ONSe_2 . Betrachtet man die Projektionen der jeweiligen Elementarzellen auf die (010)-Ebenen (Abb. 3 und 6), so erkennt man neben der spiegelverkehrten Projektion der

1
2
3 Stranggebilde $[\text{O}_2\text{La}_3]^{5+}$ und $[\text{ONTb}_3]^{4+}$ als Hauptunterschied den schichtartigen Einschub der
4
5 $[\text{NLa}_2]^{3+}$ -Stränge, die somit diese Aufweitung der $\text{La}_5\text{O}_2\text{NS}_4$ -Struktur bewirken.

6
7 Um in den Kristallstrukturen von Tb_3ONSe_2 und $\text{La}_5\text{O}_2\text{NS}_4$ die anhand von
8
9 Röntgenbeugungsdaten getroffenen Zuordnungen der Leichtanionen O^{2-} und N^{3-} auf
10
11 bestimmte kristallographische Lagen zu bestätigen, wurden mit Hilfe des Bond-Valence-
12
13 Konzeptes [25 – 27] über interatomare Abstände die Ladungen der kristallographisch
14
15 unterscheidbaren Leichtanionen berechnet und mit jenen, die aus den
16
17 Kristallstrukturverfeinerungen hervorgegangen sind, verglichen. Anders als für O^{2-} und F^- bei
18
19 den Oxidfluoridsulfiden Er_3OFS_3 und $\text{Er}_3\text{OF}_3\text{S}_2$ [28] zeigte es sich jedoch, dass eine
20
21 Unterscheidung der O^{2-} - und N^{3-} -Anionen auf der Basis dieses Konzeptes hier *nicht* möglich
22
23 ist. Je nach Wahl der Startwerte r_0 ergibt sich für die entsprechenden Leichtanionen eine
24
25 Ladung von rund -2 oder nur wenig höher, im Detail $r_0(\text{Tb}^{3+}-\text{O}^{2-}) = -2,03$ und $r_0(\text{La}^{3+}-\text{O}^{2-}) =$
26
27 $-2,17$ [26] sowie $r_0(\text{Tb}^{3+}-\text{N}^{3-}) = -2,20$ und $r_0(\text{La}^{3+}-\text{N}^{3-}) = -2,34$ (mit $b = 0,37$ [27]). Diese
28
29 Problematik ist allerdings nicht auf die Selten-Erd-Metall(III)-Chalkogenid-Derivate, in denen
30
31 die Leichtanionen gemischt vorliegen, beschränkt. So stellte sich heraus, dass bei Bond-
32
33 Valence-Kalkulationen mit den reinen Selten-Erd-Metall(III)-Nitridchalkogeniden, wie z. B.
34
35 $\text{Tb}_4\text{N}_2\text{S}_3$ [6] und $\text{La}_4\text{N}_2\text{S}_3$ [7], sowie den reinen -Oxidchalkogeniden $M_2\text{O}_2\text{S}$ ($M = \text{Tb}$ und La)
36
37 [29, 30], je nach Startwert $r_0(M^{3+}-\text{O}^{2-})$ bzw. $r_0(M^{3+}-\text{N}^{3-})$, ähnlich unbefriedigende Ergebnisse
38
39 erhalten werden. Allerdings bestätigen die Bond-Valence-Rechnungen zusammen mit den
40
41 Ergebnissen der Elektronenstrahlmikrosonden-Untersuchungen, dass eine Mischbesetzung
42
43 ($\text{S}^{2-}/\text{Cl}^-$) der Schweranionen, wie für $\text{Pr}_5\text{N}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ [13] postuliert, bei $\text{La}_5\text{O}_2\text{NS}_4$ nicht gegeben
44
45 sein kann.

46
47 Obwohl es nun nahe liegt, bei der von uns publizierten Verbindung $\text{Pr}_5\text{N}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ [13] gemäß
48
49 der Formulierung $\text{Pr}_5\text{O}_x\text{N}_{3-x}\text{S}_{2+x}\text{Cl}_{2-x}$ mit $x = 2$ ebenfalls von einem
50
51 Praseodymoxidnitridsulfid der Zusammensetzung $\text{Pr}_5\text{O}_2\text{NS}_4$ auszugehen, bleibt der Beweis
52
53 dafür auch auf Grund des Scheiterns der Bond-Valence-Betrachtungen letztendlich aus. Daher
54
55 sehen wir es für die Zukunft als eine Herausforderung an, phasenreine Proben von Vertretern
56
57 der Zusammensetzungen $M_5\text{O}_x\text{N}_{3-x}\text{S}_{2+x}\text{Cl}_{2-x}$ zumindest für $M = \text{La} - \text{Pr}$ darzustellen, bei
58
59 denen der Wert x in unterschiedlichen Experimenten für die jeweils angestrebte
60
Zusammensetzung kontrollierbar konstant bleibt. Unsere reichhaltigen Erfahrungen haben uns
jedem gelehrt, dass stickstoffreiche Phasen dunkel (rotbraun bis schwarz), sauerstoffreiche
jedoch hell (gelb bis farblos) aussehen.

Dank

Der Praktikantin des Anorganisch-Chemischen Praktikums für Fortgeschrittene, Frau *cand.-chem. Birgit Stadelmann*, die durch gewissenhafte Bearbeitung ihrer Präparatelite im Rahmen eines erweiterten Forschungspraktikums Einkristalle von Tb_3ONSe_2 erhalten hat, möchten wir an dieser Stelle unseren besonderen Dank aussprechen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Bonn), dem Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt a. M.) und dem Land Baden-Württemberg (Stuttgart) sind wir für die finanzielle Unterstützung durch Sach- und Personalmittel ebenfalls zu Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] Th. Schleid, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, *33*, 227; *Mater. Sci. Forum* **1999**, *315–317*, 163; Th. Schleid, F. Lissner, *J. Alloys Compds.* **2008**, *451*, 610; Th. Schleid, F. Lissner, *Angew. Chem.*, in Vorbereitung.
- [2] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1771.
- [3] F. Lissner, M. Meyer, R. K. Kremer, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1995.
- [4] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 815.
- [5] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 2003.
- [6] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2179; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1027.
- [7] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1167.
- [8] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1119.
- [9] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 427.
- [10] F. Lissner, O. Janka, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2005**, *Suppl. 22*, 166.
- [11] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1998; Th. Schleid, M. Meyer, *Z. Kristallogr. NCS* **1996**, *211*, 187; M. Meyer, *Dissertation*, Univ. Hannover **1996**; F. Lissner, M. Meyer, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
- [12] F. Lissner, M. Meyer, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 275; M. Meyer, Th. Schleid, *Z. Kristallogr. NCS* **1999**, *214*, 23; F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57 b*, 1079.
- [13] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1747.
- [14] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1973.
- [15] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2799.
- [16] F. Lissner, K. Lindermayr, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2008**, *Suppl. 28*, 158.
- [17] G. Meyer, *Inorg. Synth.* **1989**, *25*, 146.
- [18] L. H. Brixner, E. P. Moore, *Acta Crystallogr.* **1983**, *C 39*, 1316.
- [19] W. Gerlach, *Z. Kristallogr.* **1924**, *59* 230; **1924**, *60*, 379.
- [20] F. Lissner, M. Meyer, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
- [21] W. Herrendorf, H. Bärnighausen, *HABITUS*: Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur als Version *X-SHAPE* (Version 1.06, Fa. STOE & Cie., Darmstadt **1999**), Karlsruhe **1993**, Gießen **1996**.

- 1
2
3 [22] G. M. Sheldrick, *SHELX-97*: Programm zur Bestimmung und Verfeinerung von
4 Kristallstrukturen aus Röntgenbeugungsdaten, Göttingen **1997**.
5
6
7 [23] Th. Hahn, A. J. C. Wilson (Eds.), *International Tables for Crystallography*, Vol. C,
8 Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London **1992**.
9
10 [24] Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 602, 39.
11
12 [25] I. D. Brown, R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1973**, A 29, 266.
13
14 [26] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* **1985**, B 41, 244.
15
16 [27] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.* **1991**, B 47, 192.
17
18 [28] S. Strobel, A. C. Müller, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, im Druck.
19
20 [29] H. A. Eick, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 43.
21
22 [30] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1948**, 1, 265.
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Tabelle 1 Tb₃ONSe₂ und La₅O₂NS₄: Kristallographische Daten und ihre Bestimmung^{a)}

Chemische Formel		Tb ₃ ONSe ₂	La ₅ O ₂ NS ₄
Gitterkonstanten,	<i>a</i> /pm	1548,85(9)	1571,13(8)
	<i>b</i> /pm	392,02(2)	409,67(2)
	<i>c</i> /pm	968,61(6)	1681,03(9)
	<i>β</i> /grad	97,194(3)	101,204(3)
Molvolumen ^{a)} , V _m /cm ³ ·mol ⁻¹		87,85(2)	159,79(3)
Dichte ^{a)} , D _x /g·cm ⁻³		7,566	5,437
Z		– 4 –	
Kristallsystem		– monoklin –	
Raumgruppe		– C2/m (Nr. 12) –	
Messgerät		– Kappa-CCD –	
Strahlung		– Mo-Kα (Graphitmonochromator; λ = 71,07 pm) –	
Messbereich (Θ _{max} /grad)		28,12	27,46
Indizierungsbereich,	±h _{max}	20	20
	±l _{max}	5	13
	±k _{max}	12	21
F(000)		1112	1488
μ/mm ⁻¹		48,31	20,43
Datenkorrekturen		– Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren –	
Absorption		– Programm X-SHAPE [21] –	
Extinktionskoeffizient (g/10 ⁻⁴)		2(1)	9(1)
gemessene Reflexe		6085	12229
symmetrieunabhängige Reflexe		820	1383
R _{int} / R _σ		0,090 / 0,040	0,031 / 0,021
Strukturbestimmung und -verfeinerung		– Programmsystem SHELX-97 [22] –	
Streufaktoren		– International Tables, Vol. C [23] –	
Goodness-of-Fit		1,076	1,186
R ₁ (für alle Reflexe)		0,039	0,020
R ₁ (mit 4σ(F _o)-Schranke)		0,029	0,020
Reflexe oberhalb der 4σ-Schranke		714	1363
wR ₂ (für alle Reflexe)		0,058	0,043

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Restelektronendichten		
($e^- \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, max./min.)	1,94 / -1,81	1,58 / -1,23

a) weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-420917 (Tb_3ONSe_2) und CSD-420918 ($\text{La}_5\text{O}_2\text{NS}_4$) angefordert werden.

Tabelle 2 Tb₃ONSe₂: Atomlagen und anisotrope thermische Auslenkungsparameter

Lageparameter		<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>		
Tb1	(4 <i>i</i>)	0,39077(3)	0	0,05285(6)		
Tb2	(4 <i>i</i>)	0,04453(3)	0	0,26206(6)		
Tb3	(4 <i>i</i>)	0,19819(3)	0	0,67398(6)		
O	(4 <i>i</i>)	0,5361(5)	0	0,1395(8)		
N	(4 <i>i</i>)	0,0988(6)	0	0,8132(9)		
Se1	(4 <i>i</i>)	0,21202(6)	0	0,14969(12)		
Se2	(4 <i>i</i>)	0,37096(7)	0	0,52628(13)		

<i>Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter^{a)}</i>						
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Tb1	65(2)	78(3)	100(3)	0	3(2)	0
Tb2	82(3)	86(3)	107(3)	0	-16(2)	0
Tb3	94(3)	81(3)	111(3)	0	-1(3)	0
O	119(35)	117(44)	85(40)	0	-33(31)	0
N	87(39)	18(43)	88(46)	0	14(36)	0
Se1	71(5)	86(6)	116(6)	0	-10(4)	0
Se2	187(6)	95(6)	119(6)	0	-46(5)	0

^{a)} definiert als Temperaturfaktor in der Form: $\exp[-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + b^{*2}k^2U_{22} + c^{*2}l^2U_{33} + 2b^{*}c^{*}klU_{23} + 2a^{*}c^{*}hlU_{13} + 2a^{*}b^{*}hkU_{12})]$; U_{ij} in pm².

Tabelle 3 La₅O₂NS₄: Atomlagen und anisotrope thermische Auslenkungsparameter

Lageparameter		<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>		
La1	(4i)	0,12450(2)	0	0,02364(2)		
La2	(4i)	0,48205(2)	0	0,83271(2)		
La3	(4i)	0,23280(2)	0	0,79603(2)		
La4	(4i)	0,42111(2)	0	0,40617(2)		
La5	(4i)	0,14058(2)	0	0,41319(2)		
O1	(4i)	0,0022(3)	0	0,9131(3)		
O2	(4i)	0,3596(3)	0	0,9027(3)		
N	(4i)	0,4271(3)	0	0,5501(3)		
S1	(4i)	0,32247(9)	0	0,09919(9)		
S2	(4i)	0,16010(9)	0	0,24586(9)		
S3	(4i)	0,04541(9)	0	0,71336(9)		
S4	(4i)	0,21329(9)	0	0,59212(9)		

<i>Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter^{a)}</i>						
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
La1	67(2)	55(2)	77(2)	0	14(1)	0
La2	75(2)	81(2)	74(2)	0	19(1)	0
La3	79(2)	66(2)	125(2)	0	17(1)	0
La4	82(2)	68(2)	76(2)	0	13(1)	0
La5	96(2)	99(2)	84(2)	0	26(1)	0
O1	81(20)	105(21)	117(20)	0	18(16)	0
O2	112(20)	57(20)	110(20)	0	8(16)	0
N	126(24)	86(24)	68(22)	0	44(19)	0
S1	87(7)	83(8)	111(7)	0	25(5)	0
S2	123(7)	101(7)	93(7)	0	31(5)	0
S3	114(7)	104(7)	92(7)	0	35(5)	0
S4	88(7)	90(7)	146(7)	0	24(6)	0

^{a)} definiert als Temperaturfaktor in der Form: $\exp[-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + b^{*2}k^2U_{22} + c^{*2}l^2U_{33} + 2b^{*}c^{*}klU_{23} + 2a^{*}c^{*}hlU_{13} + 2a^{*}b^{*}hkU_{12})]$; U_{ij} in pm².

Tabelle 4 Tb₃ONSe₂: Ausgewählte interatomare Abstände (*d*/pm) und Winkel (\angle /grad)

Tb1 – O (1×)	229,8	Tb2 – N (1×)	224,8	Tb3 – N (1×)	217,0
– O' (1×)	230,2	– O (2×)	228,7	– Se1 (2×)	284,6
– N (2×)	234,5	– Se1 (1×)	293,6	– Se2 (2×)	286,9
– Se1 (1×)	303,2	– Se2 (2×)	301,4	– Se2' (1×)	318,9
– Se1' (2×)	307,3				
O – Tb2 (2×)	228,7	N – Tb3 (1×)	217,0		
– Tb1 (1×)	229,8	– Tb2 (1×)	224,8		
– Tb1' (2×)	230,2	– Tb1 (2×)	234,5		
Tb1 – O – Tb2 (2×)	100,3	Tb1 – N – Tb2 (2×)	100,2		
Tb1 – O – Tb1 (1×)	105,3	Tb1 – N – Tb3 (2×)	109,8		
Tb1 – O – Tb2' (2×)	114,8	Tb1 – N – Tb1 (1×)	113,4		
Tb2 – O – Tb2 (1×)	118,0	Tb2 – N – Tb3 (1×)	123,2		

Tabelle 5 La₅O₂NS₄: Ausgewählte interatomare Abstände (*d*/pm) und Winkel (\angle /grd)

La1 – O2 (2×) 238,1	La2 – O1 (2×) 244,1	La3 – O2 (1×) 240,8
– O1 (1×) 240,0	– O2 (1×) 244,2	– S2 (2×) 282,6
– O1' (1×) 243,2	– S1 (1×) 306,2	– S1 (2×) 294,1
– S1 (1×) 312,3	– S2 (2×) 312,8	– S3 (1×) 300,2
– S1' (2×) 313,4	– S3 (2×) 316,0	– S4 (1×) 338,2
– S2 (1×) 366,8		
La4 – N (1×) 235,5	La5 – N (2×) 244,2	
– N' (1×) 240,3	– S2 (1×) 288,8	
– S4 (2×) 294,6	– S4 (1×) 300,3	
– S3 (2×) 298,7	– S4' (2×) 309,1	
	– S3 (1×) 326,3	
O1 – La1 (1×) 240,0	O2 – La1 (2×) 238,1	N – La4 (1×) 235,5
– La1' (1×) 243,2	– La3 (1×) 240,8	– La4' (1×) 240,3
– La2 (2×) 244,1	– La2 (1×) 244,2	– La5 (2×) 244,2
La1 – O1 – La2 (2×) 102,3	La1 – O2 – La2 (2×) 103,8	La4 – N – La4 (1×) 98,8
La1 – O1 – La1 (1×) 105,2	La2 – O2 – La3 (1×) 104,9	La4 – N – La5 (2×) 108,7
La2 – O1 – La2 (1×) 114,1	La1 – O2 – La3 (2×) 112,0	La4 – N – La5' (2×) 112,7
La1 – O1 – La2' (2×) 115,3	La1 – O2 – La1 (1×) 118,7	La5 – N – La5 (1×) 114,0

Tabelle 6 Tb₃ONSe₂: Motive der gegenseitigen Zuordnung

	O	N	Se1	Se2	CN
Tb1	2/2	2/2	3/3	0/0	7
Tb2	2/2	1/1	1/1	2/2	6
Tb3	0/0	1/1	2/2	3/3	6
CN	4	4	6	5	

Tabelle 7 La₅O₂NS₄: Motive der gegenseitigen Zuordnung

	O1	O2	N	S1	S2	S3	S4	CN
La1	2/2	2/2	0/0	3/3	0+1/0+1	0/0	0/0	7+1
La2	2/2	1/1	0/0	1/1	2/2	2/2	0/0	8
La3	0/0	1/1	0/0	2/2	2/2	1/1	1/1	7
La4	0/0	0/0	2/2	0/0	0/0	2/2	2/2	6
La5	0/0	0/0	2/2	0/0	1/1	1/1	3/3	7
CN	4	4	4	6	5+1	6	6	

Abbildungen

Abb. 1 Koordinationspolyeder [(Tb1)N₂O₂Se₃], [(Tb2)NO₂Se₃] und [(Tb3)NSe₅] (von *oben* nach *unten*) um die Tb³⁺-Kationen in der Kristallstruktur von Tb₃ONSe₂.

Abb. 2 Unendliches Stranggebilde $\infty^1\{[\text{ONTb}_3]^{4+}\}$ aus ecken- und kantenverknüpften [OTb₄]¹⁰⁺- und [NTb₄]⁹⁺-Tetraedern in der Kristallstruktur von Tb₃ONSe₂.

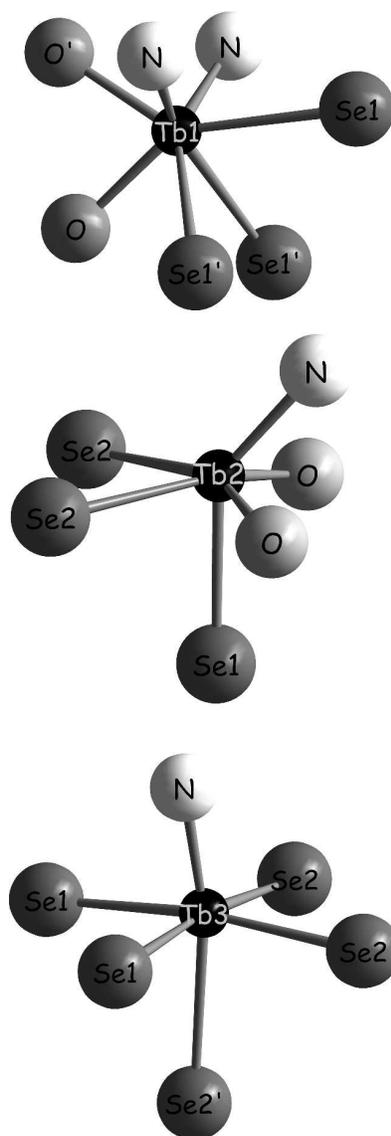
Abb. 3 Projektion der Kristallstruktur von Tb₃ONSe₂ auf (010).

Abb. 4a Koordinationspolyeder [(La1)O₄S₄], [(La2)O₃S₅] und [(La3)OS₆] (von *oben* nach *unten*) um die La³⁺-Kationen in der Kristallstruktur von La₅O₂NS₄.

Abb. 4b Koordinationspolyeder [(La4)N₂S₄] (*oben*) und [(La5)N₂S₅] (*unten*) um die La³⁺-Kationen in der Kristallstruktur von La₅O₂NS₄.

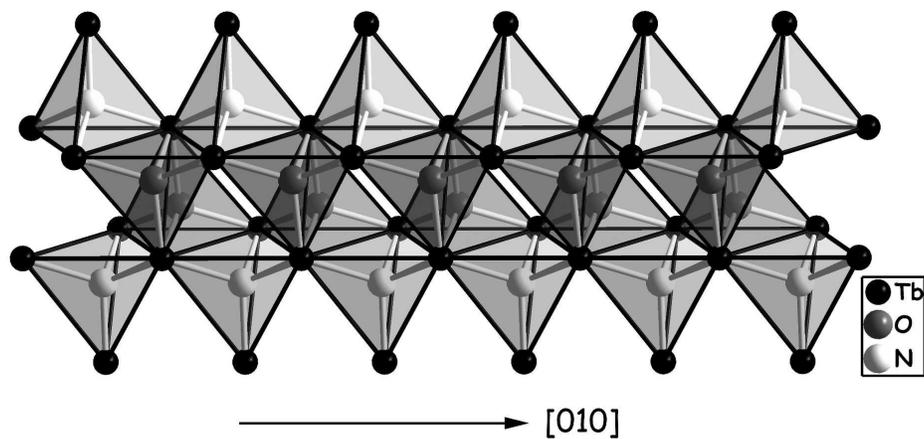
Abb. 5 Unendliches Stranggebilde $\infty^1\{[\text{O}_2\text{La}_3]^{5+}\}$ aus ecken- und kantenverknüpften [OLa₄]¹⁰⁺-Tetraedern (*oben*) und unendliche Kette $\infty^1\{[\text{NLa}_2]^{3+}\}$ aus ecken- und kantenverknüpften [NLa₄]⁹⁺-Tetraedern (*unten*) in der Kristallstruktur von La₅O₂NS₄.

Abb. 6 Projektion der Kristallstruktur von La₅O₂NS₄ auf (010).



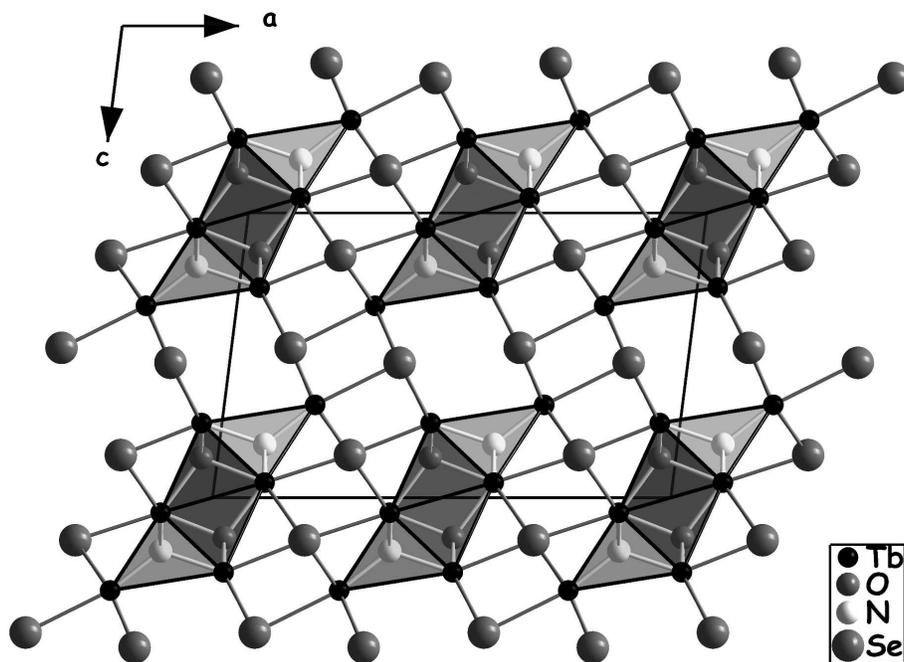
Koordinationspolyeder [(Tb1)N₂O₂Se₃], [(Tb2)NO₂Se₃] und [(Tb3)NSe₅] (von oben nach unten) um die Tb³⁺-Kationen in der Kristallstruktur von Tb₃ONSe₂.

160x414mm (600 x 600 DPI)

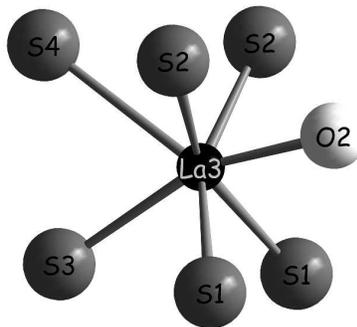
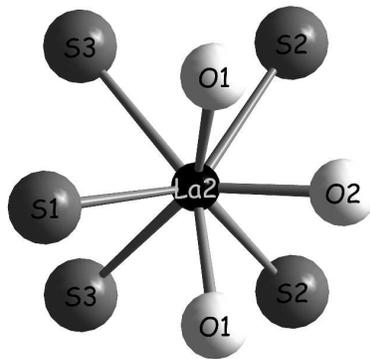
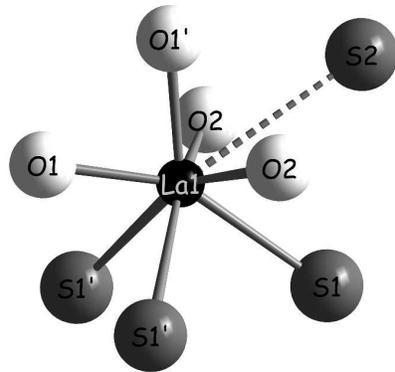


Unendliches Stranggebilde $\{[ONTb_3]4+\}$ aus ecken- und kantenverknüpften $[OTb_4]10+-$ und $[NTb_4]9+-$ Tetraedern in der Kristallstruktur von Tb_3ONSe_2 .

170x83mm (600 x 600 DPI)

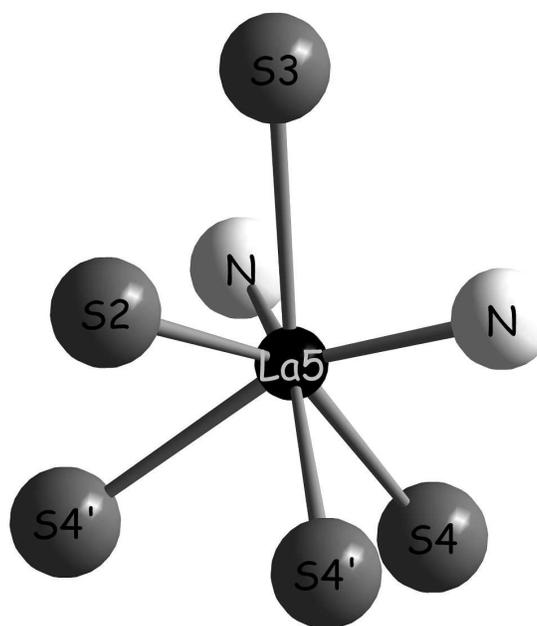
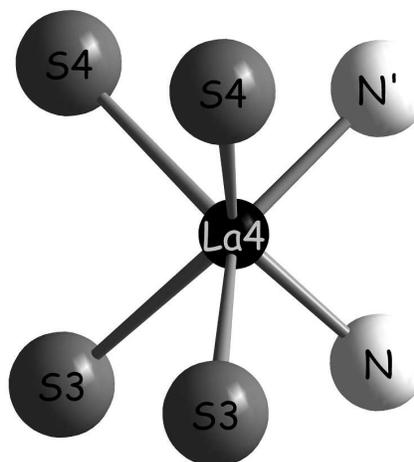


Projektion der Kristallstruktur von Tb₃ONSe₂ auf (010).
170x121mm (600 x 600 DPI)



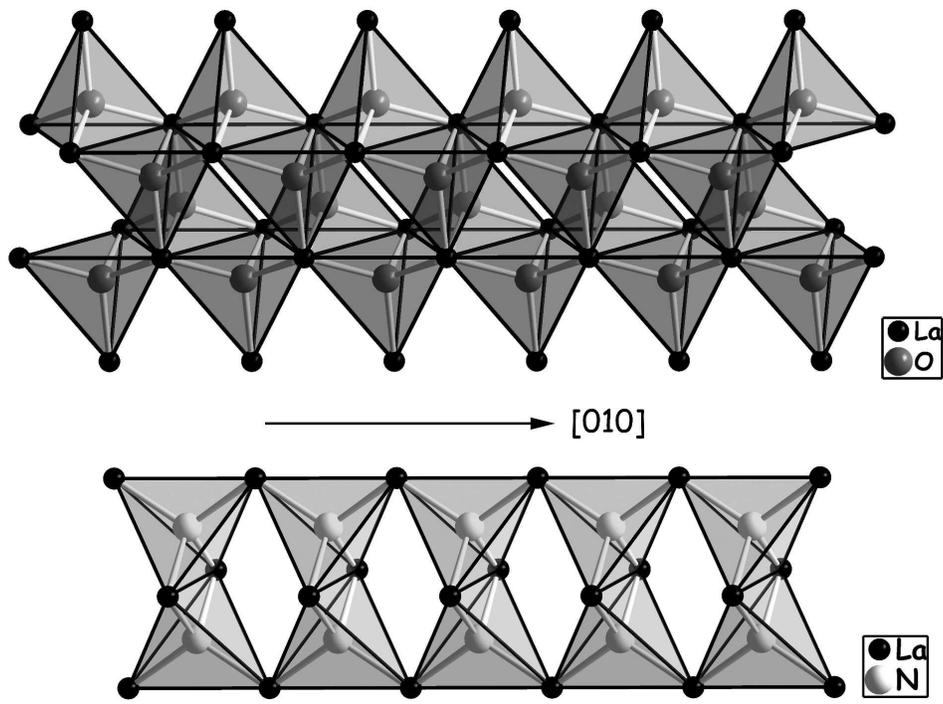
Koordinationspolyeder [(La1)O4S4], [(La2)O3S5] und [(La3)OS6] (von oben nach unten) um die La³⁺-Kationen in der Kristallstruktur von La₅O₂NS₄.

160x430mm (600 x 600 DPI)



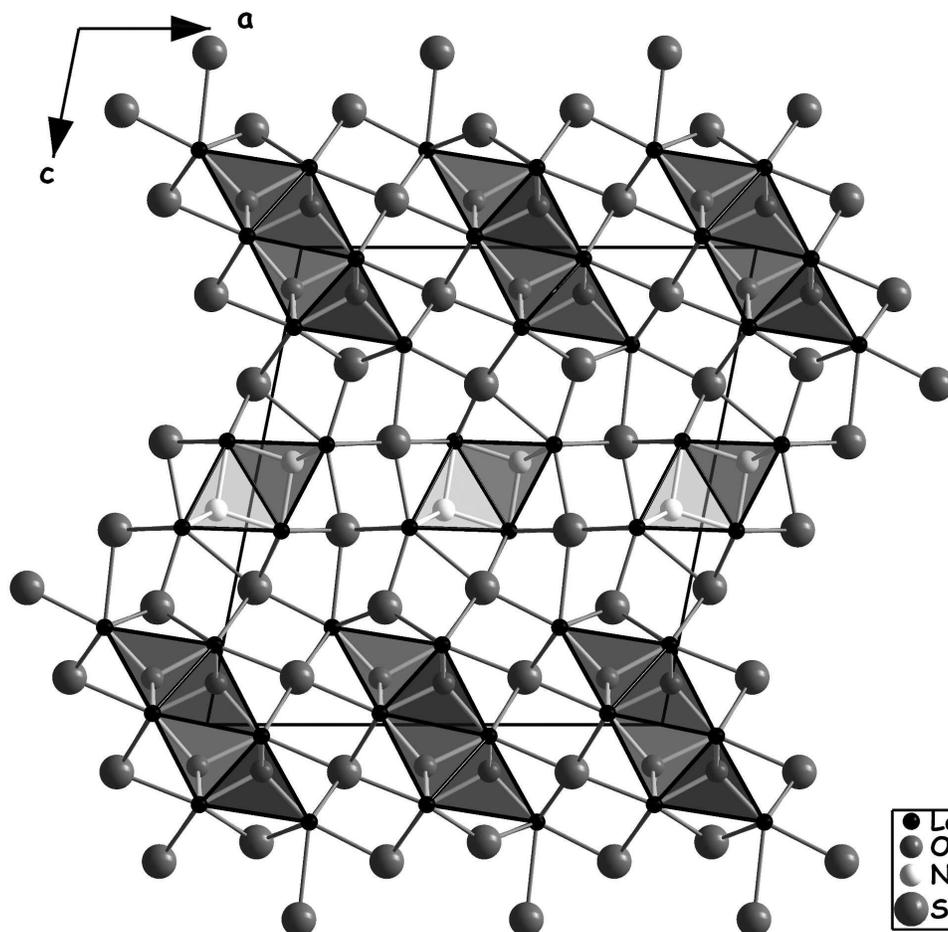
Koordinationspolyeder $[(La_4)N_2S_4]$ (oben) und $[(La_5)N_2S_5]$ (unten) um die La^{3+} -Kationen in der Kristallstruktur von $La_5O_2NS_4$.

170x359mm (600 x 600 DPI)



Unendliches Stranggebilde $\{[O_2La_3]^{5+}\}$ aus ecken- und kantenverknüpften $[OLa_4]^{10+}$ -Tetraedern (oben) und unendliche Kette $\{[NLa_2]^{3+}\}$ aus ecken- und kantenverknüpften $[NLa_4]^{9+}$ -Tetraedern (unten) in der Kristallstruktur von $La_5O_2NS_4$.

170x126mm (600 x 600 DPI)



Projektion der Kristallstruktur von $\text{La}_5\text{O}_2\text{NS}_4$ auf (010).
170x170mm (600 x 600 DPI)