**Pr₄S₃[AsS₃]₂: Praseodym(III)-Sulfid-Thioarsenat(III)
mit Ketten und Schichten aus kondensierten
[SPr₄]-Tetraedern**

Dong-Hee Kang, Thomas Schleid

► **To cite this version:**

Dong-Hee Kang, Thomas Schleid. Pr₄S₃[AsS₃]₂: Praseodym(III)-Sulfid-Thioarsenat(III) mit Ketten und Schichten aus kondensierten [SPr₄]-Tetraedern. Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2009, 635 (13-14), pp.2170. 10.1002/zaac.200900225 . hal-00512580

HAL Id: hal-00512580

<https://hal.science/hal-00512580>

Submitted on 31 Aug 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.

Zeitschrift für Anorganische und
Allgemeine Chemie

Pr₄S₃[AsS₃]₂: Praseodym(III)-Sulfid-Thioarsenat(III) mit Ketten und Schichten aus kondensierten [SPr₄]-Tetraedern

Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.200900225.R1
Wiley - Manuscript type:	Article
Date Submitted by the Author:	03-Jul-2009
Complete List of Authors:	Kang, Dong-Hee; Universitaet Stuttgart, Institut fuer Anorganische Chemie Schleid, Thomas; Universitaet Stuttgart, Institut fuer Anorganische Chemie
Keywords:	Praseodymium, Sulfides, Thioarsenates(III), Crystal Structure

Institut für Anorganische Chemie
Prof. Dr. Thomas Schleid

Universität
Stuttgart

✉: Pfaffenwaldring 55

D-70569 Stuttgart

☎: +49(0)711/685 - 64240

📠: +49(0)711/685 - 64241

✉: schleid@iac.uni-stuttgart.de

Prof. Dr. Thomas Schleid, Institut für Anorganische Chemie,
Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D - 70569 Stuttgart

An den Editor der Zeitschrift für

Anorganische und Allgemeine Chemie

Prof. Dr. Martin Jansen

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung

Heisenbergstr. 1

70569 Stuttgart

3. Juli 2009

Lieber Martin,

wir haben fast alle Anregungen der beiden Gutachter zu unserem Artikel mit dem Titel „ $\text{Pr}_4\text{S}_3[\text{AsS}_3]_2$: Praseodym(III)-Sulfid-Thioarsenat(III) mit Ketten und Schichten aus kondensierten $[\text{SPr}_4]$ -Tetraedern“ (Manuscript ID: zaac.200900225) in unsere Korrekturen einfließen lassen. Die zusätzlichen Literaturzitate (samt der noch zu erwähnenden Verbindungen) wurden eingebaut, die experimentellen Ergänzungen zum Auswaschen des Flussmittels wurden gegeben, die (äquivalenten isotropen) Auslenkungsparameter wurden durchgehend im Text und in den Tabellen als solche bezeichnet, auf die Tabelle mit den anisotropen Auslenkungsparametern wurde verzichtet, die offensichtlichen Druckfehler wurden beseitigt, die zahlreichen Striche an den Pr-Teilchen in der Abstands- und Winkeltabelle wurden entfernt und die Abbildungslegenden („Pr-S-Polyeder“ und „hexagonal dichteste Stabpackung“) wurden wie gewünscht verbessert. Auf den jeweils einen, stark aufgeweiteten Winkel in beiden $[\text{SPr}_4]$ -Tetraedern wurde insofern eingegangen, als ein neues Bild dazu kam, welches zeigt, dass lediglich die Pr-Pr-Kanten mit den großen Winkeln *nicht* von S^{2-} -Anionen überspannt sind. Dies gilt übrigens auch für die Strukturen fast aller Sulfidhalogenide mit Ketten und/oder Schichten aus kantenverknüpften $[\text{SM}_4]$ -Tetraedern, über deren „herausragenden“ M-S-M-Singulärwinkel zwischen 130 und 140° wir uns schon

immer gewundert haben. Nun wissen wir Bescheid und haben auch noch etwas dazugelernt (so muss eine Reviewer-Bemerkung sich auswirken...)! Den Vergleich der Struktur von $\text{Pr}_4\text{S}_3[\text{AsS}_3]_2$ mit dem formelgleichen $\text{La}_4\text{O}_3[\text{AsS}_3]_2$ haben wir trotz der betrüblichen Arsen-Fehlordnung beibehalten, denn uns kommt es ja auf die unterschiedlichen kationischen $\{[\text{Ch}_3\text{M}_4]^{6+}\}$ -Teilstrukturen an, die davon unbeeinträchtigt sind. Auch unsere MAPLE-Ausführungen haben wir nicht groß verändert, denn hier liegt doch gerade der Reiz im Vergleich zwischen eher kovalenten und nicht ganz so kovalenten, also ionischen Verbindungen. Für das Tripel $\text{Pr}_4\text{As}_2\text{S}_9$ (also $\text{Pr}_4\text{S}_3[\text{AsS}_3]_2$) / Pr_2S_3 / As_2S_3 sind die Resultate doch beeindruckend gut, wenn man „Vergleichbares mit Vergleichbarem vergleicht“ (Zitat Rudolf Hoppe, seines Zeichens Vater des MAPLE-Konzepts). Ich hoffe, dass wir durch unsere Verbesserungen ein qualitativ hochwertigeres Produkt abgeliefert haben und grüße Dich ganz herzlich von „nebenan“,

Dein Thomas

Z. Anorg. Allg. Chem.

Pr₄S₃[AsS₃]₂: Praseodym(III)-Sulfid-Thioarsenat(III) mit Ketten und Schichten aus kondensierten [SPr₄]-Tetraedern

Dong-Hee Kang und Thomas Schleid*

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 2009.

* Prof. Dr. Thomas Schleid

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart

Pfaffenwaldring 55

D-70569 Stuttgart

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

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

Pr₄S₃[AsS₃]₂: Praseodymium(III) Sulfide Thioarsenate(III) with Chains and Layers of Condensed [SPr₄] Tetrahedra

Abstract. Single crystals of Pr₄S₃[AsS₃]₂ can be obtained through the reaction between the elements praseodymium, arsenic and sulfur using CsCl as fluxing agent in torch-sealed evacuated silica ampoules. The starting materials were heated for ten days at 700 °C and then cooled down slowly to room temperature. The transparent, pale greenish yellow platelets crystallize orthorhombically ($a = 2910.6(2)$, $b = 699.74(5)$, $c = 704.51(5)$ pm) in space group $Pbcn$ (no. 60) with $Z = 4$. The new compound Pr₄As₂S₉ ($\equiv$ Pr₄S₃[AsS₃]₂) contains two crystallographically independent Pr³⁺ cations. (Pr1)³⁺ shows a bicapped trigonal prismatic environment of eight sulfur atoms (CN = 8), whereas (Pr2)³⁺ is surrounded by only seven sulfur atoms in the shape of a monocapped trigonal prism (CN = 7). The isolated pyramidal thioarsenate(III) anions [AsS₃]³⁻ are formed as ψ^1 -tetrahedra by the three sulfur atoms ($d(\text{As}^{3+}-\text{S}^{2-}) = 223 - 228$ pm, $\angle(\text{S}-\text{As}-\text{S}) = 94 - 104^\circ$) and a *non-binding* electron pair (*lone pair*) at each As³⁺ cation. Two of the five crystallographically different sulfur atoms (S1 and S2) are not connected to As³⁺ at all, but coordinated by four Pr³⁺ cations each to build up slightly distorted [SPr₄]¹⁰⁺ tetrahedra ($d(\text{S}^{2-}-\text{Pr}^{3+}) = 281 - 289$ pm, $\angle(\text{Pr}-\text{S}-\text{Pr}) = 98 - 146^\circ$). Thus the crystal structure of Pr₄S₃[AsS₃]₂ exhibits endless $\frac{1}{\infty} \{[(\text{S1})\text{Pr}_{4/2}]^{4+}\}$ chains and $\frac{2}{\infty} \{[(\text{S2})\text{Pr}_{4/4}]^+\}$ layers, which consist of *trans*-edge condensed [(S1)Pr₄]¹⁰⁺ tetrahedra for the chains and [(S2)Pr₄]¹⁰⁺ tetrahedra sharing four common edges for layers. The *lone pairs* at the As³⁺ cations close around the $\frac{1}{\infty} \{[(\text{S1})\text{Pr}_{4/2}]^{4+}\}$ chains running along [001]. The $\frac{2}{\infty} \{[(\text{S2})\text{Pr}_{4/4}]^+\}$ layers spread out parallel to the (100) plane and complete the crystal structure of Pr₄S₃[AsS₃]₂ according to $\frac{1}{\infty} \{[(\text{S1})(\text{Pr1})_{4/2}]^{4+}\} \frac{2}{\infty} \{[(\text{S2})(\text{Pr2})_{4/4}]^+\}_2 \frac{0}{\infty} \{[(\text{As}(\text{S3})(\text{S4})(\text{S5}))]^{3-}\}_2$.

Keywords: Praseodymium; Sulfides; Thioarsenates(III); Crystal Structure

Einleitung

Arsenatome weisen in Verbindungen mit elektronegativeren Elementen wie etwa den Chalkogenen (Sauerstoff oder Schwefel) meist die Oxidationszahlen +III oder +V auf. In komplexen Anionen mit Sauerstoff, den Oxoarsenat-Anionen, nimmt Arsen bevorzugt die Oxidationsstufe +V ein und tritt dann in Form von $[\text{AsO}_4]^{3-}$ -Tetraedern (z. B. $\text{A}_3[\text{AsO}_4]$, A = Alkali-Metall [1]; $\text{E}_3[\text{AsO}_4]_2$, E = Erdalkali-Metall [2]; $\text{M}[\text{AsO}_4]$, M = Selten-Erd-Metall [3]) strukturell in Erscheinung. Seltener tritt bei Lanthanid-Verbindungen die Oxidationsstufe +III in ψ^1 -tetraedrischen $[\text{AsO}_3]^{3-}$ -Anionen (z. B. isoliert im Formeltyp $\text{M}_3\text{OCl}[\text{AsO}_3]_2$, M = La und Gd [4], eckenverknüpft im Formeltyp $\text{M}_4[\text{As}_2\text{O}_5]_2[\text{As}_4\text{O}_8]$, M = Nd und Sm [5]) auf. Im Gegensatz zu der dominanten Oxidationsstufe +V bei den Oxoarsenat-Anionen weisen die komplexen Anionen des Arsens mit Schwefel, die Thioarsenat-Anionen, gerade den gegenteiligen Trend auf. Die Kristallstrukturen von ternären Alkalimetall-Thioarsenaten(III) der Zusammensetzungen $\text{A}_3[\text{AsS}_3]$ (A = Li und Na) [6], NaAsS_2 [7] und $\text{Cs}_2\text{As}_8\text{S}_{13}$ [8], die isolierte oder eckenverknüpfte ψ^1 -tetraedrische Thioarsenat(III)-Anionen $[\text{AsS}_3]^{3-}$ mit stereochemisch aktivem, *nicht*-bindendem Elektronenpaar (*lone pair*) enthalten, sind schon lange bekannt. Dagegen trifft man das Thioarsenat(V)-Anion nur in den Verbindungen der Zusammensetzung $\text{M}_3[\text{AsS}_4]$ (M = K, Cu, Ag und Tl) [9, 10] an. In letzter Zeit wurden darüber hinaus aber auch quaternäre Alkalimetall-Thioarsenate(III/V) mit den unterschiedlichsten Metallen und Formeltypen wie etwa KCu_2AsS_3 und KCu_4AsS_4 [11], KAg_2AsS_4 [12], $\text{Cs}_2\text{AgAsS}_4$ [13], K_2AuAsS_4 [14], KSnAsS_5 und $\text{K}_2\text{SnAs}_2\text{S}_6$ [15], $\text{Cs}_2\text{SnAs}_2\text{S}_9$ [16] sowie $\text{A}_8\text{Mn}_2\text{As}_4\text{S}_{16}$ (A = K, Rb und Cs) [17] beschrieben. Überraschenderweise sind jedoch die ternären Thioarsenate(III/V) mit den dreiwertigen Selten-Erd-Metallen der einfachsten Zusammensetzungen $\text{M}[\text{AsS}_3]$ und $\text{M}[\text{AsS}_4]$ überhaupt noch nicht bekannt. Nur das ternäre Europium(II)-Thioarsenat(V) $\text{Eu}_3[\text{AsS}_4]_2$ [18], die quaternären Alkalimetall-Europium(II)-Thioarsenate(III) $\text{A}_x\text{Eu}^{\text{II}}_{3-y}\text{As}^{\text{III}}_{5-z}\text{S}_{10}$ (A = Li und Na) [18] sowie die Kalium-Lanthanoid(III)-Thioarsenate(V) $\text{K}_3\text{M}[\text{AsS}_4]_2$ (M = Nd, Sm und Gd) [19] wurden zu diesem Themenkreis bereits dokumentiert. Auch halogenidhaltige Arsen(III)-Sulfide der

Zusammensetzungen $\text{Cs}_2\text{CeCl}_2[\text{AsS}_3]$ [20], $\text{M}_3\text{S}_2\text{Cl}_2[\text{AsS}_3]$ ($\text{M} = \text{La}$ und Pr) [21] und $\text{La}_2(\text{S}_2)\text{X}[\text{AsS}_3]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ und Br) [22] konnten vor kurzem dargestellt und strukturell charakterisiert werden, indem halogenidflussmittel-unterstützte Versuche zur Synthese der ersten $\text{M}[\text{AsS}_3]$ - und $\text{M}[\text{AsS}_4]$ -Repräsentanten kläglich scheiterten.

Experimentelles

Das Praseodym(III)-Sulfid-Thioarsenat(III) der Zusammensetzung $\text{Pr}_4\text{As}_2\text{S}_9$, besser $\text{Pr}_4\text{S}_3[\text{AsS}_3]_2$, fiel als Nebenprodukt bei Versuchen zur Synthese des noch immer unbekannten einfachsten Praseodym(III)-Thioarsenats(III) $\text{Pr}[\text{AsS}_3]$ durch Umsetzung von metallischem Praseodym (Chempur; 99,9 %), grauem Arsen (Heraeus; 99,9 %) und elementarem Schwefel (Chempur; 99,9 %) im molaren Verhältnis von 1 : 1 : 3 mit Caesiumchlorid (Chempur; 99,9 %) als Flussmittel-Additiv für besseres Kristallwachstum an. Das Reaktionsgemenge wurde in evakuierten Kieselglasampullen für zehn Tage bei 700 °C erhitzt und lieferte nach langsamem Abkühlen mit 50 °C pro Tag auf Raumtemperatur transparente, blass grünlich-gelbe, plättchenförmige Einkristalle der Titelverbindung. Aufgrund ihrer relativen Instabilität gegenüber feuchter Luft und Wasser konnte sie allerdings nach Auswaschen des Flussmittels nicht phasenrein erhalten werden. Ein ausgewählter Kristall wurde mittels Röntgendiffraktometrie (Kappa-CCD, Fa. Bruker-Nonius) mit $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung vermessen und die Struktur mit Hilfe von Einkristalldiffraktometerdaten bei Raumtemperatur ermittelt. Weitere Einzelheiten zur Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstruktur von $\text{Pr}_4\text{S}_3[\text{AsS}_3]_2$ sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Tabelle 2 enthält die Atomkoordinaten und die Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter. Tabelle 3 listet ausgewählte interatomare Abstände und Winkel auf und über die Motive der gegenseitigen Zuordnung informiert Tabelle 4. Zudem können weiterreichende Daten zur Kristallstrukturuntersuchung beim Fachinformationszentrum

Karlsruhe (D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) unter Angabe der
Hinterlegungsnummer CSD-419663 für $\text{Pr}_4\text{As}_2\text{S}_9$ oder $\text{Pr}_4\text{S}_3[\text{AsS}_3]_2$ erfragt werden.

Ergebnisse und Diskussion

Das ternäre Sulfid der Zusammensetzung $\text{Pr}_4\text{As}_2\text{S}_9$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbcn* (Nr. 60) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Wie schon aus der strukturierten Formel $\text{Pr}_4\text{S}_3[\text{AsS}_3]_2$ ersichtlich, finden sich in der Kristallstruktur isolierte ψ^1 -tetraedrische Thioarsenat(III)-Anionen $[\text{AsS}_3]^{3-}$, die aus einem stereochemisch aktiven, *nicht*-bindenden Elektronenpaar (*lone pair*) und drei Schwefelatomen (S3, S4 und S5) am As^{3+} -Kation bestehen. Die Abstände $d(\text{As}^{3+}-\text{S}^{2-})$ weisen Werte zwischen 223 und 228 pm auf, was sehr gut mit den vergleichbaren Abständen $d(\text{As}^{3+}-\text{S}^{2-}) = 220 - 230$ pm im Mineral *Orpiment* des Arsensesquisulfids As_2S_3 [23] übereinstimmt. Die Winkel liegen mit $\angle(\text{S}-\text{As}-\text{S}) = 94 - 104^\circ$ ebenfalls im erwarteten Bereich, verglichen mit $\angle(\text{S}-\text{As}-\text{S}) = 93 - 106^\circ$ in As_2S_3 (*Auripigment*) [23], wobei die Auslenkung von As^{3+} aus der Dreiecksebene seiner drei S^{2-} -Liganden 111 pm (gegenüber 109 pm in As_2S_3 [23]) beträgt. Die Thioarsenat(III)-Einheiten $[\text{AsS}_3]^{3-}$ koordinieren sowohl einfach über Schwefelecken als auch chelatisierend über Schwefelkanten an die Pr^{3+} -Kationen (Abb. 1). In der Kristallstruktur liegen zwei kristallographisch unterschiedliche Pr^{3+} -Kationen vor, wobei beide die allgemeine *Wyckoff*-Lage *8d* (Symmetrie: 1) einnehmen. Das $(\text{Pr}1)^{3+}$ -Kation wird von acht Schwefelatomen in Form eines doppelt überkappten trigonalen Prismas mit Abständen von 282 – 324 pm umgeben (Abb. 2, *oben*). Der längste $(\text{Pr}1)^{3+}-\text{S}^{2-}$ -Bindungsabstand ist mit 324 pm zwar etwas länger als gewöhnliche $\text{Pr}^{3+}-\text{S}^{2-}$ -Abstände (vgl. etwa $d(\text{Pr}^{3+}-\text{S}^{2-}) = 283 - 313$ pm im A-Typ von Pr_2S_3 [24]), doch sind sogar koordinativ wirksame $\text{Pr}^{3+}-\text{S}^{2-}$ -Abstände von 339 pm wie etwa im Oxidsulfid $\text{Pr}_{10}\text{OS}_{14}$ [25] schon nachgewiesen worden. Hier haben ECoN-Berechnungen ($\text{ECoN} \equiv \text{Effective Coordination Number}$, nach *Hoppe* [26]) gezeigt, dass dieser Abstand von 339 pm ($\delta\text{-ECoN} = 0,45$) in $\text{Pr}_{10}\text{OS}_{14}$ einen deutlichen Koordinationsbeitrag leistet. Das $(\text{Pr}2)^{3+}$ -Kation weist eine siebenfache Umgebung aus Schwefelatomen in Form eines einfach überkappten trigonalen Prismas auf, wobei deren Abstände zum Zentralkation $(\text{Pr}2)^{3+}$ im Bereich von 281 bis 299 pm liegen (Abb. 2, *unten*). Der achte Abstand eines Schwefelatoms zum $(\text{Pr}2)^{3+}$ -Kation beträgt 482 pm ($\delta\text{-ECoN} = 0,00$), daher betätigt $(\text{Pr}2)^{3+}$ im Gegensatz zu $(\text{Pr}1)^{3+}$ nur

eine Koordinationszahl von sieben. Die vier $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Anionen sind sowohl chelatisierend über gemeinsame Schwefelkanten als auch terminal über gemeinsame Schwefelecken an das $[(\text{Pr1})\text{S}_8]$ -Polyeder geknüpft. Im Falle des $[(\text{Pr2})\text{S}_7]$ -Polyeders koordiniert jeweils ein $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Anion über Kante sowie eines über Ecke. In der Titelverbindung existieren fünf kristallographisch unabhängige Schwefelatome, wovon drei (S3, S4 und S5) die zuvor beschriebene die Thioarsenat(III)-Einheit $[\text{AsS}_3]^{3-}$ bilden, während zwei Schwefelatome (S1 und S2), im Gegensatz zu drei Schwefelatomen des $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Anions, nicht an As^{3+} -Kationen, sondern nur an Pr^{3+} -Kationen koordiniert sind. Das Schwefelatom S1 ist von vier $(\text{Pr1})^{3+}$ -Kationen leicht verzerrt tetraedrisch umgeben ($d((\text{S1})^{2-}-\text{(Pr1)}^{3+}) = 282$ (2×) und 289 (2×) pm; $\angle(\text{Pr1}-\text{S1}-\text{Pr1}) = 99 - 139^\circ$). Während sich fünf Winkel $\angle(\text{Pr1}-\text{S1}-\text{Pr1})$ zwischen 99 und 105° bewegen, liegt der sechste mit 139° deutlich über dem Tetraeder-Idealwert von $109,5^\circ$. Dies kann durch die weitere Koordination der $[(\text{S1})(\text{Pr1})_4]^{10+}$ -Einheiten durch Sulfid-Anionen erklärt werden, denn fünf $\text{Pr1}-\text{Pr1}$ -Tetraederkanten sind von S^{2-} -Anionen chelatisierend überspannt, wogegen die sechste frei von S^{2-} -Anionen bleibt und wohl daher ein größerer Winkel auftritt (Abb. 3, *oben*). Ganz ähnliche Beobachtungen gelten auch für die Ketten aus kondensierten $[\text{SM}_4]^{10+}$ -Tetraedern in den Kristallstrukturen der Sulfidhalogenide Sm_2SCl_4 [27], $\text{Dy}_3\text{S}_2\text{Cl}_5$ [28], $\text{Nd}_4\text{S}_3\text{Br}_6$ [29] und $\text{Pr}_7\text{S}_6\text{Cl}_9$ [30]. Diese $[(\text{S1})(\text{Pr1})_4]^{10+}$ -Tetraeder sind untereinander durch *trans*-Kantenverknüpfung verbunden und bilden Endlosketten der Zusammensetzung $\frac{1}{\infty} \{[(\text{S1})(\text{Pr1})_{4/2}]^{4+}\}$ (Abb. 4, *oben*) entlang $[001]$ aus, wie sie als *anti*- SiS_2 -analoge $\frac{1}{\infty} \{[\text{SSm}_{4/2}]^{4+}\}$ -Ketten auch in Sm_2SCl_4 [27] anzutreffen sind. In Abbildung 4 (*unten*) wird die hexagonale Stabpackung aus diesen Strängen in Richtung der *c*-Achse sichtbar. Das Schwefelatom S2 bildet ebenfalls verzerrte $[(\text{S2})(\text{Pr2})_4]^{10+}$ -Tetraeder ($d((\text{S2})^{2-}-\text{(Pr2)}^{3+}) = 281 - 285$ pm, $\angle(\text{Pr2}-\text{S2}-\text{Pr2}) = 98 - 107^\circ$ sowie 146°), wobei der größte Winkel erneut mit der nicht vorhandenen Koordination der betroffenen Pr^{3+} -Kationen durch Sulfid-Anionen korreliert (Abb. 3, *unten*). Auch hier finden sich Analogen zu den Schichten aus kondensierten $[\text{SM}_4]^{10+}$ -Tetraedern in den Kristallstrukturen der Sulfidhalogenide LaSCl [31], NdSBr [32] oder GdSI und DySI [33]. Diese $[(\text{S2})(\text{Pr2})_4]^{10+}$ -Tetraeder

bilden durch Kondensation über vier verknüpfende Kanten $\frac{2}{\infty} \{[(S2)(Pr2)_{4/4}]^+\}$ -Schichten parallel zur *bc*-Ebene (Abb. 5). Solche schachbrettartigen $\frac{2}{\infty} \{[SM_{4/4}]^+\}$ -Schichten wurden ebenfalls bereits für die Sulfidchloride des Formeltyps $MSCl$ ($M = La - Pr$ [31] und Er [34]) vorgestellt. Es fällt auf, dass die Titelverbindung nicht nur $\frac{1}{\infty} \{[SM_{4/2}]^{4+}\}$ -Ketten oder $\frac{2}{\infty} \{[SM_{4/4}]^+\}$ -Schichten enthält, sondern überraschenderweise beide Arten (Abb. 6) gleichzeitig. Außerdem folgt daraus, dass $Pr_4S_3[AsS_3]_2$ nicht isotyp zum sauerstoffhaltigen Lanthan-Thioarsenat(III) der formelanalogen Zusammensetzung $La_4O_3[AsS_3]_2$ (orthorhombisch, *Ibam* (Nr. 72), $a = 1903,2(4)$, $b = 1205,1(3)$, $c = 585,2(5)$ pm, $Z = 4$) [35] kristallisiert. In der Kristallstruktur von $La_4O_3[AsS_3]_2$ kommen zwar auch zwei kristallographisch unterschiedliche Sauerstoffatome O1 und O2, analog zu den unterschiedlichen Schwefelatomen S1 und S2 der Titelverbindung vor. Jedoch bilden die korrespondierenden $[OLa_4]^{10+}$ -Tetraeder durch Kantenverknüpfung im Gegensatz zu $Pr_4S_3[AsS_3]_2$ bandartige $\frac{1}{\infty} \{[O_3La_4]^{6+}\}$ -Dreifachketten entlang der *c*-Achse aus (Abb. 7, *oben*), wie sie in schwefelanaloger Form bereits im Sulfidbromid des Formeltyps $Nd_4S_3Br_6$ [29] als $\frac{1}{\infty} \{[S_3Nd_4]^{6+}\}$ -Bänder identifiziert wurden (Abb. 7, *unten*). Während die *lone pairs* an den As^{3+} -Kationen der $[AsS_3]^{3-}$ -Einheiten in $Pr_4S_3[AsS_3]_2$ in Richtung der $\frac{1}{\infty} \{[(S1)(Pr1)_{4/2}]^{4+}\}$ -Ketten zu liegen kommen, zeigen die *lone pairs* an den As^{3+} -Kationen der $[AsS_3]^{3-}$ -Einheiten in $La_4O_3[AsS_3]_2$ eher in Richtung der leeren Kanalmitten, die durch die Lanthan-Schwefel-Polyeder gebildet werden. Dieser zweite offensichtliche Unterschied zwischen den beiden Kristallstrukturen wird durch den Vergleich von Abbildung 6 für $Pr_4S_3[AsS_3]_2$ mit Abbildung 7 (*oben*) für $La_4O_3[AsS_3]_2$ besonders deutlich.

Ein weiteres Indiz für die Qualität der Kristallstruktur von Praseodym(III)-Sulfid-Thioarsenat(III) $Pr_4S_3[AsS_3]_2$ ergibt sich durch die Betrachtung der Madelung-Anteile der Gitterenergie (MAPLE nach Hoppe [36, 37]). Demnach erzielt die ternäre Verbindung $Pr_4As_2S_9$ (CN(Pr1) = 8: d(Pr1–S) = 282 – 324 pm, CN(Pr2) = 7: d(Pr2–S) = 281 – 299 pm) mit 8883 kcal/mol bei einer nur geringen Abweichung von + 1,2 % gegenüber der MAPLE-Summe ihrer binären Komponenten Pr_2S_3 (A-Typ, CN(Pr1) = 8: d(Pr1–S) = 282 – 312 pm, CN(Pr2) = 7: d(Pr2–S) = 283 – 300 pm) [24] und As_2S_3

(*Auripigment* oder *Orpiment*, $\text{CN}(\text{As}) = 3$: $d(\text{As1-S}) = 227 - 229 \text{ pm}$, $d(\text{As2-S}) = 224 - 230 \text{ pm}$) [23] entsprechend $2 \times \text{MAPLE}(\text{A-Pr}_2\text{S}_3) + \text{MAPLE}(\text{As}_2\text{S}_3)$ ($\Sigma = 5816 + 2964 = 8780 \text{ kcal/mol}$) einen leichten Energiezuwachs. Darüber hinaus verbessert sich die Abweichung sogar noch ein wenig, wenn man den analogen Vergleich mit Pr_2S_3 im C-Typ ($\text{CN}(\text{Pr}) = 8$: $d(\text{Pr-S}) = 286 - 307 \text{ pm}$) [38] gemäß $2 \times \text{MAPLE}(\text{C-Pr}_2\text{S}_3) + \text{MAPLE}(\text{As}_2\text{S}_3)$ ($\Sigma = 5878 + 2964 = 8842 \text{ kcal/mol}$; $\Delta = + 0,5\%$) vornimmt. Dies überrascht etwas, da acht- und siebenfach von S^{2-} -Anionen koordinierte Pr^{3+} -Kationen in $\text{Pr}_4\text{As}_2\text{S}_9$ mit ausschließlich achtfach von S^{2-} -Anionen koordinierten in C- Pr_2S_3 verglichen werden. Der MAPLE-exotherme Trend für die formale Bildung von $\text{Pr}_4\text{As}_2\text{S}_9$ ($\equiv \text{Pr}_4\text{S}_3[\text{AsS}_3]_2$) aus den Binärkomponenten Pr_2S_3 und As_2S_3 bleibt davon jedoch unbeeinträchtigt. Der Blick auf Tabelle 4 (Motive der gegenseitigen Zuordnung) zeigt, dass dabei die Gewinn-und-Verlust-Rechnung für die Triationen Pr^{3+} und As^{3+} kostenneutral bleibt: Sowohl $\text{CN}(\text{Pr}^{3+}) = 7$ und 8 in A- Pr_2S_3 als auch $\text{CN}(\text{As}^{3+}) = 3$ in As_2S_3 werden unverändert in die Kristallstruktur von $\text{Pr}_4\text{S}_3[\text{AsS}_3]_2$ übertragen. Wenn es einen Gewinner gibt, dann sind es wohl die S^{2-} -Anionen ($\text{CN} = 2$) in As_2S_3 (*Auripigment* mit Schichtstruktur aus eckenverknüpften $[\text{AsS}_3]^{3-}$ - ψ^1 -Tetraedern), denen durch die hoch koordinierten S^{2-} -Anionen ($\text{CN} = 5$) in Pr_2S_3 (A-Typ) eine Überkompensation zu einer gleichmäßigen Viererkoordination für alle am Aufbau von $\text{Pr}_4\text{S}_3[\text{AsS}_3]_2$ beteiligten Sulfid-Teilchen im ternären $\text{Pr}_4\text{As}_2\text{S}_9$ zuteil wird.

Wir danken Frau *cand.-chem. Inga Loke* für ihre präparative Hilfe, Herrn *Dr. Falk Lissner* für die Einkristallmessung und dem Land Baden-Württemberg (Stuttgart) für die finanzielle Unterstützung durch Personal- und Sachmittel.

Tabelle 1 Kristallographische Daten für $\text{Pr}_4\text{S}_3[\text{AsS}_3]_2$ und ihre Bestimmung

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcn</i> (Nr. 60)
Gitterkonstanten, <i>a</i> (pm)	2910,6(2)
<i>b</i> (pm)	699,74(5)
<i>c</i> (pm)	704,51(5)
Zahl der Formeleinheiten (<i>Z</i>)	4
molares Volumen, V_m (cm ³ · mol ⁻¹)	216,0(8)
berechnete Dichte, D_x (g · cm ⁻³)	4,639
Messgerät	κ-CCD (Fa. Bruker-Nonius)
verwendete Strahlung	Mo-Kα (Graphitmonochromator: $\lambda = 71,07$ pm)
F(000)	1784
Θ_{max} (grd)	28,32
Messbereich	$-38 \leq h \leq 38, -9 \leq k \leq 9, -9 \leq l \leq 9$
gemessene Reflexe	15631
davon symmetrieunabhängig	1774
μ (mm ⁻¹)	19,19
Absorptionskorrektur	Programm <i>X-SHAPE</i> bzw. <i>HABITUS</i> [39]
$R_{\text{int}} / R_{\sigma}$	0,074 / 0,038
Strukturlösung und -verfeinerung	Programmpaket <i>SHELX-97</i> [40]
Streufaktoren	<i>International Tables, Vol. C</i> [41]
R_1 (mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ für 1504 Reflexe)	0,031
R_1 / wR_2 (für alle 1774 Reflexe)	0,043 / 0,066
Goodness of Fit (GooF)	1,049
Extinktion (g)	0,00044(6)
Restelektronendichte (e ⁻ · 10 ⁻⁶ pm ⁻³)	<i>max:</i> 1,56 / <i>min:</i> -1,23

1
2
3
4
5
6
7
8
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

Tabelle 2 Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter (U_{eq}/pm^2) für $\text{Pr}_4\text{S}_3[\text{AsS}_3]_2$

Atom	Wyckoff-Lage	x / a	y / b	z / c	U_{eq}
Pr1	$8d$	0,44333(1)	0,29522(5)	0,04334(5)	87(1)
Pr2	$8d$	0,29296(1)	0,20484(5)	0,32131(5)	79(1)
S1	$4c$	0	0,0627(3)	$1/4$	88(5)
S2	$8d$	0,23536(5)	0,0004(2)	0,5734(2)	97(3)
As	$8d$	0,09575(2)	0,30503(9)	0,07536(9)	92(2)
S3	$8d$	0,45920(5)	0,0834(2)	0,3842(2)	101(3)
S4	$8d$	0,35627(5)	0,0545(2)	0,0217(2)	100(3)
S5	$8d$	0,38003(5)	0,4256(2)	0,3704(2)	97(3)

Tabelle 3 Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) und Winkel ($^{\circ}$ /grd) für $\text{Pr}_4\text{S}_3[\text{AsS}_3]_2$

<i>[(Pr1)S₈]-Polyeder:</i>		<i>[(Pr2)S₇]-Polyeder:</i>	
Pr1 – S1	282,5	Pr2 – S2	281,5
– S3	286,0	– S2'	282,6
– S1'	288,9	– S2''	283,0
– S3'	291,4	– S2'''	284,8
– S5	294,9	– S4	294,6
– S4	304,7	– S5	298,8
– S5'	308,8	– S4'	299,3
– S3''	324,1		
<i>[AsS₃]³⁻-Anion:</i>			
As – S3	223,2	S3–As–S4	94,1
– S4	226,7	S3–As–S5	95,0
– S5	227,7	S4–As–S5	104,4
<i>[(S1)(Pr1)₄]¹⁰⁺-Tetraeder:</i>			
S1 – Pr1 (2 $\times$)	282,5	Pr1–S1–Pr1	99,2
– Pr1' (2 $\times$)	288,9		101,1
			101,1
			105,3
			105,3
			138,8
<i>[(S2)(Pr2)₄]¹⁰⁺-Tetraeder:</i>			
S2 – Pr2	281,5	Pr2–S2–Pr2	98,5
– Pr2'	282,6		99,4
– Pr2''	283,0		100,9
– Pr2'''	284,8		101,1
			107,1
			146,2

1
2
3
4
5
6
7
8
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

Tabelle 4 Motive der gegenseitigen Zuordnung in den Kristallstrukturen von $\text{Pr}_4\text{S}_3[\text{AsS}_3]_2$ (*oben*), Pr_2S_3 (A-Typ, *Mitte*) und As_2S_3 (*Auripigment*-Typ, *unten*)

	S1	S2	S3	S4	S5	CN
Pr1	2/4	0/0	3/3	1/1	2/2	8
Pr2	0/0	4/4	0/0	2/2	1/1	7
As	0/0	0/0	1/1	1/1	1/1	3
CN	4	4	4	4	4	

	S1	S2	S3	CN
Pr1	2/2	2/2	4/4	8
Pr2	3/3	3/3	1/1	7
CN	5	5	5	

	S1	S2	S3	CN
As1	1/1	1/1	1/1	3
As2	1/1	1/1	1/1	3
CN	2	2	2	

Literatur

- [1] I. Abrahams, P. G. Bruce, W. I. F. David, A. R. West, *J. Solid State Chem.* **1994**, *110*, 243; F. Emmerling, M. Idilbi, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57 b*, 599.
- [2] R. Gopal, C. Calvo, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 1036; N. Krishnamachari, C. Calvo, *Acta Crystallogr.* **1973**, *B 29*, 2611; K. Bluhm, C. -H. Park, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51 b*, 722.
- [3] M. Schmidt, U. Müller, R. Cardoso Gil, E. Milke, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1154; D.-H. Kang, P. Höss, Th. Schleid, *Acta Crystallogr.* **2005**, *E 61*, i270; D.-H. Kang, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1799.
- [4] D.-H. Kang, Th. Komm, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2005**, *Suppl. 22*, 157; D.-H. Kang, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1205.
- [5] M. Ben Hamida, C. Warns, M. S. Wickleder, *Z. Naturforsch.* **2005**, *60 b*, 1219; D.-H. Kang, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 91.
- [6] M. Palazzi, *Acta Crystallogr.* **1976**, *B 32*, 3175; H. Sommer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *430*, 199; D.-Y. Seung, P. Gravereau, L. Trut, A. Levasseur, *Acta Crystallogr.* **1998**, *C 54*, 900.
- [7] M. Palazzi, S. Jaulmes, *Acta Crystallogr.* **1977**, *B 33*, 908; J. E. Iglesias, F. J. Zuniga, W. Nowacki, *Z. Kristallogr.* **1977**, *146*, 43; T. K. Bera, J.-H. Song, A. J. Freeman, J. I. Jang, J. B. Ketterson, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7828.
- [8] W. S. Sheldrick, J. Kaub, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40 b*, 571.
- [9] M. Palazzi, S. Jaulmes, P. Laruelle, *Acta Crystallogr.* **1974**, *B 30*, 2378; A. Pfitzner, T. Bernert, *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 20.
- [10] J. Rosenstingl, *Österr. Akad. Wiss., Math.-Nat. Klasse, Sitzungsber.* **1993**, *130*, 27; I. J. Fritz, T. J. Isaacs, M. Gottlieb, B. Morosin, *Solid State Commun.* **1978**, *27*, 535.
- [11] J. E. Jerome, P. T. Wood, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1733.
- [12] G. L. Schimek, J. W. Kolis, *Acta Crystallogr.* **1997**, *C 53*, 991.
- [13] P. T. Wood, G. L. Schimek, J. W. Kolis, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 721.
- [14] W. Tremel, S. Löken, *Eur. J. Inor. Chem.* **1998**, *1998*, 283.
- [15] R. G. Lyer, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3605.
- [16] R. G. Lyer, J. Do, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1475.
- [17] R. G. Lyer, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3656.

- [18] T. K. Bera, R. G. Lyer, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8466.
- [19] Y. Wu, C. Näther, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8835.
- [20] D.-H. Kang, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2050.
- [21] D.-H. Kang, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2008**, *Suppl.* 28, 149.
- [22] D.-H. Kang, S. Strobel, Th. Schleid, noch unveröffentlicht; D.-H. Kang, *Dissertation*, Univ. Stuttgart **2009** (in Vorbereitung).
- [23] N. Morimoto, *Mineral. J.* **1954**, *1*, 160; D. J. E. Mullen, W. Nowacki, *Z. Kristallogr.* **1972**, *136*, 48.
- [24] Th. Schleid, F. Lissner, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51 b*, 733.
- [25] Th. Schleid, F. Lissner, *J. Less-Common Met.* **1991**, *175*, 309.
- [26] R. Hoppe, *Z. Kristallogr.* **1979**, *150*, 23.
- [27] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1507.
- [28] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 507.
- [29] P. N. Rysanek, A. Mazurier, P. Laruelle, C. Dagron, *Acta Crystallogr.* **1980**, *B 36*, 2930.
- [30] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1903.
- [31] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 452.
- [32] N. Savigny, C. Adolphe, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Acta Crystallogr.* **1973**, *B 29*, 1532.
- [33] G. Kleeff, H. Schilder, H. Lueken, **1995**, *621*, 963; B. Blaschkowski, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2149.
- [34] G. Sfez, C. Adolphe, *Bull. Soc. Franç. Minéral. Crist.* **1973**, *96*, 37.
- [35] M. Palazzi, S. Jaulmes, *Acta Crystallogr.* **1981**, *B 37*, 1340.
- [36] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 52; **1970**, *82*, 7; **1980**, *92*, 106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 95; **1970**, *9*, 25; **1980**, *19*, 110.
- [37] R. Hoppe, *Izv. Jugoslav. Centr. Krist. [Zagreb]* **1973**, *8*, 21; in: *Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry*, C. J. M. Rooymans, A. Rabenau (Eds.), Amsterdam **1975**.
- [38] P. Lauxmann, S. Strobel, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2403.
- [39] W. Herrendorf, H. Bärnighausen, *HABITUS*: Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur als Version *X-SHAPE* (Version 1.06, Fa. Stoe, Darmstadt **1999**), Karlsruhe **1993**, Gießen **1996**.

- [40] G. M. Sheldrick, *SHELX-97*: Programmpaket zur Bestimmung und Verfeinerung von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten, Göttingen **1997**.
- [41] A. J. C. Wilson (Ed.), *International Tables for Crystallography, Vol. C*, 2nd Edit., Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London **1992**.

Legenden zu den Abbildungen

Abb. 1 Das isolierte, ψ^1 -tetraedrische $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Anion und dessen kationische Umgebung aus sechs Pr^{3+} -Kationen in $\text{Pr}_4\text{S}_3[\text{AsS}_3]_2$

Abb. 2 Koordinationsumgebung der $(\text{Pr}1)^{3+}$ - (*oben*) und der $(\text{Pr}2)^{3+}$ -Kationen (*unten*) in der Kristallstruktur von $\text{Pr}_4\text{S}_3[\text{AsS}_3]_2$

Abb. 3 Die Sulfid-Anionenumgebung der $[(\text{S}1)(\text{Pr}1)_4]^{10+}$ -Tetramer (*oben*) und der $[(\text{S}2)(\text{Pr}2)_4]^{10+}$ -Tetramer (*unten*) in der Kristallstruktur von $\text{Pr}_4\text{S}_3[\text{AsS}_3]_2$

Abb. 4 $\frac{1}{\infty} \{[(\text{S}1)(\text{Pr}1)_{4/2}]^{4+}\}$ -Kette aus *trans*-kantenverknüpften $[\text{SPr}_4]^{10+}$ -Tetraedern entlang $[001]$ (*oben*) und deren Anordnung nach Art einer hexagonalen Stabpackung (*unten*) in der Kristallstruktur von $\text{Pr}_4\text{S}_3[\text{AsS}_3]_2$

Abb. 5 $\frac{2}{\infty} \{[(\text{S}2)(\text{Pr}2)_{4/4}]^+\}$ -Schicht aus über vier Kanten kondensierten $[\text{SPr}_4]^{10+}$ -Tetraedern in der Kristallstruktur von $\text{Pr}_4\text{S}_3[\text{AsS}_3]_2$ parallel (100)

Abb. 6 Blick auf die gesamte Kristallstruktur des Praseodym(III)-Sulfid-Thioarsenats(III) $\text{Pr}_4\text{S}_3[\text{AsS}_3]_2$ in Richtung der *c*-Achse, der zeigt, dass sich die *lone pairs* an den As^{3+} -Kationen der $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Einheiten zu den $\frac{1}{\infty} \{[(\text{S}1)(\text{Pr}1)_{4/2}]^{4+}\}$ -Ketten hin ausrichten

Abb. 7 Projektion der Kristallstruktur des Lanthan(III)-Oxid-Thioarsenats(III) $\text{La}_4\text{O}_3[\text{AsS}_3]_2$ auf (001) unter Hervorhebung der $\frac{1}{\infty} \{[\text{O}_3\text{La}_4]^{6+}\}$ -Dreifachketten aus kantenverknüpften $[\text{OLa}_4]^{10+}$ -Tetraedern (*oben*) und die Kristallstruktur von $\text{Nd}_4\text{S}_3\text{Br}_6$ mit schwefelanalogen Dreifachketten $\frac{1}{\infty} \{[\text{S}_3\text{Nd}_4]^{6+}\}$ entlang der *b*-Achse (*unten*)

Abb. 1 Das isolierte, ψ 1-tetraedrische $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Anion und dessen kationische Umgebung aus sechs Pr^{3+} -Kationen in $\text{Pr}_4\text{S}_3[\text{AsS}_3]_2$
170x129mm (600 x 600 DPI)

Abb. 2 Koordinationspolyeder aus Schwefelatomen um die (Pr1)³⁺ (oben) und die (Pr2)³⁺-
Kationen (unten) in der Kristallstruktur von Pr₄S₃[AsS₃]₂
170x256mm (600 x 600 DPI)

Die Sulfid-Anionenumgebung der $[(S1)(Pr1)_4]^{10+}$ -Tetrader (oben) und der $[(S2)(Pr2)_4]^{10+}$ -Tetraeder (unten) in der Kristallstruktur von $Pr_4S_3[AsS_3]_2$
170x280mm (600 x 600 DPI)

$\{[(\text{S1})(\text{Pr1})_4/2]^{4+}\}$ -Kette aus trans-kantenverknüpften $[\text{SPr}_4]^{10+}$ -Tetraedern entlang $[001]$ (oben) und deren Anordnung nach Art einer hexagonalen Stabpackung (unten) in der Kristallstruktur von $\text{Pr}_4\text{S}_3[\text{AsS}_3]_2$
170x156mm (600 x 600 DPI)

{[(S₂)(Pr₂)₄/4]⁺}-Schicht aus über vier Kanten kondensierten [SPr₄]₁₀⁺-Tetraedern in der Kristallstruktur von Pr₄S₃[AsS₃]₂ parallel (100)
170x129mm (600 x 600 DPI)

Blick auf die gesamte Kristallstruktur des Praseodym(III)-Sulfid-Thioarsenats(III) $\text{Pr}_4\text{S}_3[\text{AsS}_3]_2$ in Richtung der c -Achse, der zeigt, dass sich die lone pairs an den As^{3+} -Kationen der $[\text{AsS}_3]^{3-}$ Einheiten zu den $\{[(\text{S}1)(\text{Pr}1)_4/2]^{4+}\}$ -Ketten hin ausrichten
170x296mm (600 x 600 DPI)

Projektion der Kristallstruktur des Lanthan(III)-Oxid-Thioarsenats(III) $\text{La}_4\text{O}_3[\text{AsS}_3]_2$ auf (001) unter Hervorhebung der $\{[\text{O}_3\text{La}_4]^{6+}\}$ -Dreifachketten aus kantenverknüpften $[\text{OLa}_4]^{10+}$ -Tetraedern (oben) und die Kristallstruktur von $\text{Nd}_4\text{S}_3\text{Br}_6$ mit schwefelanalogen Dreifachketten $\{[\text{S}_3\text{Nd}_4]^{6+}\}$ entlang der b-Achse (unten)
170x285mm (600 x 600 DPI)