

Abb. 3. FTIR-Spektren von 7 (unten) und seiner neutralen Vorstufe 3 (oben). Die senkrechten Striche bezeichnen neu auftretende Banden in 7. T = Durchlässigkeit.

Die Untersuchung der IR-Spektren von Porphyrin-Radikalkationen zeigt, daß Banden im Bereich  $1270\text{--}1290\text{ cm}^{-1}$  diagnostisch für TPP- $A_{2u}$ -Radikalkationen sind, während diese Banden im Falle des OEP- $A_{1u}$ -Radikalkations bei  $1520\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden<sup>[15]</sup>. Versuche, diese Absorptionen bei **6** und **8** nachzuweisen, wurden durch intensive Banden der nichtoxidierten Vorstufen **2** und **4** in diesem Bereich des Spektrums verhindert, so daß in Abbildung 3 nur die Spektren von **7** und seiner Vorstufe **3** wiedergegeben sind. Wie der Vergleich dieser Spektren zeigt, tritt beim Übergang von **3** nach **7** eine neue starke Bande bei  $1283\text{ cm}^{-1}$  auf und zwei sehr schwache Absorptions bei  $1467$  und  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Diese spektroskopischen Eigenschaften von **7** sind somit, trotz seiner Klassifizierung als  $A_{1u}$ -Radikalkation, denen von **5** bemerkenswert ähnlich und nicht etwa denen von OEP<sup>•+</sup>. Daraus mag man schließen, daß die Lage der IR-Banden von Porphyrin-Radikalkationen nicht von der elektronischen Konfiguration, sondern eher von Strukturparametern abhängt. Zu ähnlichen Folgerungen gelangte man kürzlich bei der Untersuchung der IR-Spektren zweier Arten von Cobalt-OEP-Radikalkationen<sup>[15]</sup>.

Wir konnten zeigen, daß Radikalkationen von Tetraarylporphyrinen mit magnetischen  $A_{1u}$ -Orbital dargestellt werden können. Dies wird verständlich, wenn man die hohe Spindichte an den *meso*-Kohlenstoffatomen in  $A_{2u}$ -Radikalen bedenkt, die durch elektronenziehende Substituenten wie in **7** und **8** ungünstig wird<sup>[19]</sup>. Unsere Ergebnisse liefern weiteren Einblick in Faktoren, die die strukturellen und elektronischen Möglichkeiten von „Verbindungen I“ Häm-abhängiger Enzyme und ihrer synthetischen Analoga beeinflussen. *Für jeden axialen Liganden oder für jede Geometrie*, in der das Metallzentrum aus der Porphyrinebene versetzt oder in der die Planarität des Porphyringerüsts aufgehoben ist, *ist die Interaktion des paramagnetischen Metallzentrums mit dem Porphyrin-Radikalkation wesentlich geringer für ein  $A_{1u}$ - als für ein  $A_{2u}$ -Orbital*, da in ersterem die Spindichte an den Stickstoffatomen vernachlässigbar gering ist. Zur Überprüfung, ob dies generell gilt, untersuchen wir gegenwärtig die oxidierten Eisen- und Mangankomplexe der hier beschriebenen Porphyrine.

Eingegangen am 30. Juli 1992 [Z 5490]

- [1] B. Morgan, D. Dolphin, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, *64*, 115.
- [2] H. Fujii, K. Ichikawa, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1110; W. R. Scheidt, H. Song, K. J. Haller, M. K. Safo, R. D. Orosz, C. A. Reed, P. G. Debrunner, C. E. Schulz, *ibid.* **1992**, *31*, 941; J. W. Buchler, A. De Cian, S. Elschner, J. Fischer, P. Hammerschmitt, R. Weiss, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 107; A. Nanthakumar, H. M. Goff, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4460.
- [3] a) RR-Spektroskopie: S. Hashimoto, Y. Tatsuno, T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8096; J. R. Kincaid, A. J. Schneider, K.-J. Paeng,

*ibid.* **1989**, *111*, 735; b) Mößbauer- und ESR-Spektroskopie: E. Bill, X.-Q. Ding, E. L. Bominaar, A. X. Trautwein, H. Winkler, D. Mandon, R. Weiss, A. Gold, K. Jayaraj, W. E. Hatfield, M. L. Kirk, *Eur. J. Biochem.* **1990**, *188*, 665; c) NMR-Spektroskopie: A. L. Balch, L. Latos-Grazynski, M. W. Renner, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2983; d) UV-Spektroskopie: Lit. [4]; e) Elektrochemie: T. S. Calderwood, W. A. Lee, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8272.

- [4] J. T. Groves, R. C. Haushalter, M. Nakamura, T. E. Nemo, B. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2884; J. T. Groves, Y. Watanabe, *ibid.* **1986**, *108*, 507.
- [5] A. Gold, K. Jayaraj, P. Doppelt, R. Weiss, E. Bill, X.-Q. Ding, E. L. Bominaar, A. X. Trautwein, H. Winkler, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 169.
- [6] J. E. Roberts, B. M. Hoffman, R. Rutter, L. P. Hager, *J. Biol. Chem.* **1981**, *256*, 2118.
- [7] B. M. Hoffman, J. E. Roberts, C. H. Kang, E. Margoliash, *J. Biol. Chem.* **1981**, *256*, 6556.
- [8] R. Rutter, L. P. Hager, H. Dhonau, M. Hendrick, M. Valentine, P. Debrunner, *Biochemistry* **1984**, *23*, 6809.
- [9] Schematische Darstellungen der Spindichteverteilung in den beteiligten Orbitalen finden sich in: M. Gouterman, *The Porphyrins, Vol. III* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, 93. Ergebnisse neuerer Rechnungen mit umfassender Diskussion finden sich in Lit. [18] und [19b].
- [10] D. Dolphin, R. H. Felton, *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 26.
- [11] M. Satoh, Y. Ohba, S. Yamauchi, M. Iwaizumi, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 298, zit. Lit.
- [12] Die Verbindungen **1**–**4** wurden nach der Lindsey-Methode zur Darstellung von Porphyrinen (J. S. Lindsey, R. W. Wagner, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 828) und Metallinsertion in Dimethylformamid (DMF) synthetisiert (A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas, J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 2443). Die Komplexe **5**–**8** wurden durch Zugabe von frisch hergestelltem, festem Phenoxathiin Hexachloroantimonat (P. Gans, J.-C. Marchon, C. A. Reed, J.-R. Rignard *Nouv. J. Chim.* **1981**, *5*, 203) unter Argon zu einer trockenen, mit Argon gesättigten Lösung der entsprechenden neutralen Zink oder Magnesium-Porphyrine in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dargestellt. Die Produkte kristallisierten innerhalb weniger Minuten, wurden filtriert, mit Hexan gewaschen und an der Luft getrocknet.
- [13] J. Fajer, D. C. Borg, A. Forman, D. Dolphin, R. H. Felton, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3451.
- [14] J. Fajer, M. S. Davis in *The Porphyrins, Vol. IV* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1979**, Kapitel 4.
- [15] E. T. Shimomura, M. A. Phillipi, H. M. Goff, W. F. Scholz, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6778.
- [16] Die Komplexe **5** und **8** wurden ESR-spektroskopisch als trockene und sauerstofffreie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Lösungen (abgeschmolzene Quarzküvetten) in einem E4-Vari-Analysator mit einer Mikrowellenleistung von 5 mW untersucht. UV/VIS-Spektren wurden mit einem HP-8452-Spektrophotometer aufgenommen. FTIR-Spektren der Verbindungen wurden als KBr- und NaCl-Preßlinge an Nicolet-520- und Bruker-IFS-48-Instrumenten gemessen.
- [17] J. Fajer, D. C. Borg, A. Forman, R. H. Felton, L. Vegh, D. Dolphin, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1973**, *206*, 349.
- [18] S. Nakashima, H. Ohya-Nishiguchi, N. Hirota, H. Fujii, I. Morishima, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5207.
- [19] a) Studien zum molekularen Circular dichroismus (MCD) der nicht-oxidierten Zink-Porphyrine haben gezeigt, daß die Lage der betreffenden Orbitale von ähnlichen Substituenteneffekten abhängig ist: J. D. Keegan, E. Bunnenberg, C. Djerrassi *Spectrochim. Acta* **1984**, *40A*, 287. b) Es konnte kürzlich gezeigt werden, daß auch die Substitution der  $\beta$ -Wasserstoffatome der Pyrroleinheiten von CoTPP mit verschiedenen Substituenten die relative Lage der Orbitale beeinflußt: R. A. Binstead, M. J. Crossley, N. S. Hush *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1259.

## KCeSe<sub>4</sub>: eine neue Lanthanoidpolychalcogenid-Festkörperverbindung \*\*

Von Anthony C. Sutorik und Mercouri G. Kanatzidis\*

Aufgrund des wachsenden Interesses sowohl an Metallpolychalcogenid-Festkörperverbindungen als auch an ihren

[\*] Prof. Dr. M. G. Kanatzidis, A. C. Sutorik  
Department of Chemistry and  
Center for Fundamental Materials Research  
Michigan State University  
East Lansing, MI 48824 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem NASA Graduate Student Researchers Program gefördert. Die Autoren danken auch Isaac S. Sutorik und Gregori Kanatzidis für viele anregende und fruchtbare Diskussionen.

löslichen molekularen Analoga ist es nötig, auch entsprechende Lanthanoide und Actinoide enthaltende Verbindungen herzustellen und zu charakterisieren. Nur bei einer Handvoll dieser Verbindungen konnte bestätigt werden, daß sie Polychalcogenido-Liganden enthalten; bei einigen anderen vermutet man es aus Analogiegründen<sup>[11]</sup>. Seltenerdmetalle sind sehr oxophil, was die Verwendung sauerstoffhaltiger Solventien, die gewöhnlich für Reaktionen in Lösung eingesetzt werden, bei der Synthese von Polychalcogeniden dieser Elemente ausschließt. Eine präparative Methode, bei der sauerstofffrei in Gegenwart einer großen Menge Polychalcogenid gearbeitet werden kann, ist die Salzschnmelze. Mit Alkalimetallpolychalcogenid-Schmelzen als Reaktanten und Reaktionsmedien zugleich konnte eine Vielfalt von neuen Alkalimetall-Übergangsmetall-Polychalcogeniden erhalten werden, besonders wenn man die Reaktionstemperatur in dem die Bildung von Polychalcogeniden begünstigenden Bereich von 250–400 °C hält<sup>[2, 3]</sup>. Wir haben die Reaktivität von Lanthanoiden und Actinoiden in Alkalimetallpolychalcogenid-Schmelzen untersucht und berichten nun über die Synthese von  $KCeSe_4$ , einer neuen Lanthanoidpolychalcogenid-Festkörperverbindung mit einer neuartigen, bemerkenswert einfachen Struktur, die ausschließlich  $Se_2^{2-}$ -Einheiten enthält.

In der  $KCeSe_4$ -Struktur<sup>[4]</sup> bilden Ce und Se anionische Schichten mit  $K^+$ -Ionen in den Zwischenräumen. Die anionischen Schichten selbst sind wiederum in zwei Lagen von  $Se_2^{2-}$ -Einheiten unterteilt, die eine Schicht von  $Ce^{3+}$ -Ionen einschließen. Die  $Ce^{3+}$ -Ionen sind quadratisch-antiprismatisch von acht Diselenid-Ionen umgeben, vier über der Ce-Ebene und vier darunter, wie in Abbildung 1 gezeigt. Man

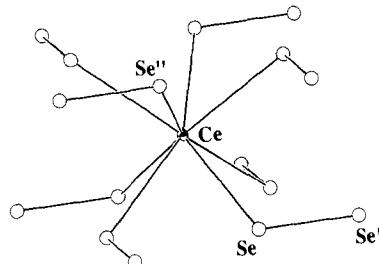


Abb. 1. Die erste Koordinationssphäre von  $Ce^{3+}$  in  $KCeSe_4$ . Das  $Ce^{3+}$ -Ion ist quadratisch-antiprismatisch von jeweils einem Ende von acht isolierten  $Se_2^{2-}$ -Einheiten umgeben. Das  $Ce^{3+}$ -Ion hat eine spezielle Lage mit der Punktsymmetrie 422, und das Se-Atom liegt auf einer Spiegelebene; alle Se-Atome sind folglich kristallographisch äquivalent. Ausgewählte Bindungsängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ce-Se 3.075(1), Se-Se' 2.385(3); Se-Ce-Se" 69.92(3), Ce-Se-Se' 110.20(3).

erkennt, daß die  $Se_2^{2-}$ -Einheiten in derselben Schicht jeweils in eine Richtung weisen; in der darunterliegenden Schicht ist die Ausrichtung umgekehrt. Bei der Projektion auf die Ebene (001) ergibt dies ein Muster aus zwei Kreuzen mit gemeinsamem Mittelpunkt als Inversionszentrum. Jede  $Se_2^{2-}$ -Einheit wiederum verbrückt vier  $Ce^{3+}$ -Ionen, wobei jedes Se-Atom  $\mu_2$ -verbrückend wirkt; die ausgedehnte anionische Schicht ist in Abbildung 2 dargestellt. Die  $K^+$ -Ionen sind hier nicht gezeigt, liegen jedoch auf einer Geraden mit den  $Ce^{3+}$ -Ionen und sind von diesen nur um die halbe Länge der  $c$ -Achse weggerückt.  $Ce^{3+}$  und  $K^+$  haben also, bis auf ihren Abstand von den  $Se_2^{2-}$ -Schichten, die gleiche koordinative Umgebung. Ein weiteres Merkmal dieser Struktur ist die Bildung von Kanälen parallel (110), die auf beiden Seiten von  $Ce^{3+}$  und oben und unten von  $Se_2^{2-}$  begrenzt sind (Abb. 3). Ihre Abmessungen betragen 4.16 Å (Ce-Ce) mal 3.61 Å (Se-Se), sie sind also für die Intercalation der meisten

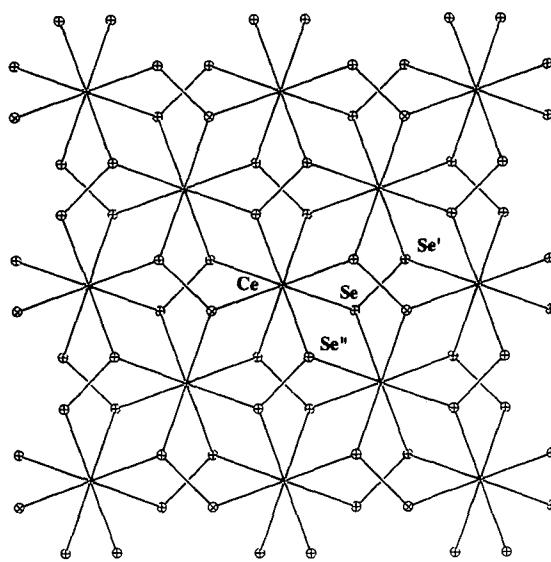


Abb. 2. Blick entlang der  $c$ -Achse auf die anionischen Schichten in  $KCeSe_4$ . Die  $Ce^{3+}$ -Ionen sind durch achtsach koordinierte, schattierte Ellipsen dargestellt, die Se-Atome durch unschattierte Ellipsen.

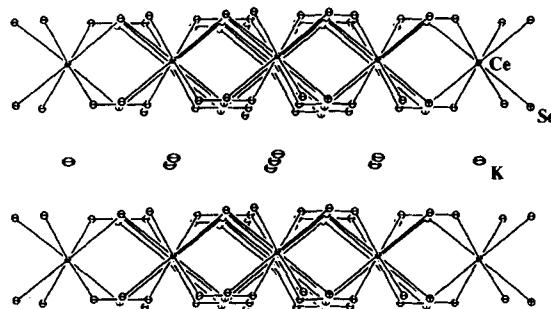


Abb. 3. Ansicht von  $KCeSe_4$ , die die Kanäle innerhalb der Schichten parallel zur (110)-Ebene zeigt. Die  $K^+$ -Ionen liegen zwischen den Schichten. Die Abmessungen der Kanäle innerhalb der Schichten betragen 4.16 Å (Ce-Ce) mal 3.61 Å (Se-Se).

Spezies zu klein, obwohl der Einschluß von Li über die Reduktion von  $Se_2^{2-}$  zu  $2Se^{2-}$  möglich sein könnte.

Die in Abbildung 1 gezeigte Wiederholungseinheit ist dieselbe, die man auch in zwei nah verwandten dreidimensionalen Strukturtypen findet:  $CuAl_2$  und  $NbTe_4$ . Der erste kommt in mehreren Verbindungen der Formel  $TX_2$  vor ( $T$  = Übergangsmetall,  $X$  = Sb, Ge, Sn oder Pb)<sup>[5]</sup> und entsteht einfach dadurch, daß man die anionischen Schichten von  $KCeSe_4$  durch eine Flächenverknüpfung der quadratischen Antiprismen zu einer dreidimensionalen Struktur verbindet. Tatsächlich kann  $KCeSe_4$  als ein Abkömmling der  $CuAl_2$ -Struktur aufgefaßt werden, da K und Ce gemeinsame Koordinationssphären aufweisen, wobei sich die beiden Kationen auf den Cu-Lagen entlang der  $c$ -Achse abwechseln. Die  $NbTe_4$ -Struktur<sup>[6]</sup> ist ebenfalls eng mit der  $CuAl_2$ -Struktur verwandt; die Nb-Kationen besetzen die Hälfte der Cu-Positionen und sind so angeordnet, daß jede zweite Ebene frei bleibt, so daß sich eine Hohlraumstruktur bildet.  $NbTe_4$  enthält, analog zu den  $Se_2^{2-}$ -Einheiten in  $KCeSe_4$ ,  $Te_2^{2-}$ -Einheiten.

Bisher waren nur zwei Strukturtypen in Alkalimetall(A)-Lanthanoid(Ln)-Chalcogenid(Q)-Systemen bekannt. Beide haben die Formel  $ALnQ_2$ <sup>[7]</sup>. Der erste Typ ist einfach eine NaCl-Struktur mit statistisch im Gitter verteilten A<sup>+</sup>- und Ln<sup>3+</sup>-Ionen. Der zweite ist der  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>-Strukturtyp, wel-

cher selbst von der NaCl-Struktur abgeleitet ist, indem die beiden Kationen überall im Gitter auf alternierende Schichten aufgeteilt sind. So steht  $\text{KCeSe}_4$  für ein neuartiges Strukturmotiv, das eine denkbare neue Familie von Alkalimetall-Lanthanoid-Polyhalogeniden aufweisen könnte<sup>[8]</sup>.

Ein Fern-IR-Spektrum von  $\text{KCeSe}_4$  im Festkörper enthält lediglich eine breite, bei  $250 \text{ cm}^{-1}$  beginnende Absorptionsbande. Eine an einem Preßling bei  $300 \text{ K}$  durchgeführte Leitfähigkeitsmessung nach der Vierpunktmetode ergab einen Wert von  $5.1 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ , was auf ein halbleitendes Material hindeutet. Das an einer mikrokristallinen Probe von  $\text{KCeSe}_4$  im Bereich von  $2500$  bis  $190 \text{ nm}$  gemessene Spektrum der diffusen Reflexion zeigt eine steile Absorptionskante bei ca.  $780 \text{ nm}$ , die ein Hinweis auf eine Energielücke in der Nähe von  $1.59 \text{ eV}$  sein könnte.

Die magnetische Suszeptibilität von  $\text{KCeSe}_4$  wurde im Bereich von  $2$ – $300 \text{ K}$  bei  $500 \text{ G}$  gemessen; eine Auftragung von  $1/\chi$  gegen  $T$  zeigt Abbildung 4.  $\text{KCeSe}_4$  scheint paramagne-

fachkoordination und der bekannten strukturellen Vielfalt der Polyhalogenido-Liganden ergeben sich faszinierende Möglichkeiten zur Synthese neuartiger Strukturtypen<sup>[8]</sup>.

### Experimentelles

$\text{KCeSe}_4$  wurde durch Reaktion von  $0.078 \text{ g}$   $\text{K}_2\text{Se}$  ( $0.5 \text{ mmol}$ ),  $0.035 \text{ g}$  Ce ( $0.25 \text{ mmol}$ ) und  $0.158 \text{ g}$  Se ( $2 \text{ mmol}$ ) hergestellt. Diese Ausgangsstoffe wurden in einem Handschuhkasten unter Stickstoff gründlich durchmischt, in Pyrex-Röhrchen gefüllt, und diese dann bis ungefähr  $2 \times 10^{-3} \text{ mbar}$  evakuiert und zugeschmolzen. Das Gemisch wurde  $6 \text{ d}$  auf  $300^\circ\text{C}$  erhitzt und anschließend mit  $2 \text{ K h}^{-1}$  auf  $100^\circ\text{C}$  und weiter in  $1 \text{ h}$  auf  $50^\circ\text{C}$  abgekühlt. Zur Isolierung des Produkts wurde die verbleibende Polyselenidschmelze mit mehreren Portionen entgastem Dimethylformamid (DMF) unter Stickstoff herausgelöst, bis das Lösungsmittel klar blieb, was die vollständige Entfernung des Polyselenids anzeigen. Der Rückstand bestand aus dunkelblauen bis schwarzen, quadratischen Brocken von  $\text{KCeSe}_4$ . Das Produkt war in DMF unlöslich und einige Zeit unempfindlich gegen Luft und Wasser, obwohl eine Art oberflächlicher Verwitterung bei den Messungen der magnetischen Suszeptibilität aufzutreten schien. Die Homogenität wurde durch einen Vergleich der Pulver-Röntgenbeugungsaufnahmen des Produktes mit aus Einkristalldaten berechneten Werten bestätigt. Die Ausbeute, bezogen auf Ce, betrug typischerweise  $61\%$ .

Eingegangen am 9. Juni 1992 [Z 5396]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{KCeSe}_4$ , 144586-78-7;  $\text{K}_2\text{Se}$ , 1312-74-9; Se, 7440-45-1; Ce, 7782-49-2.

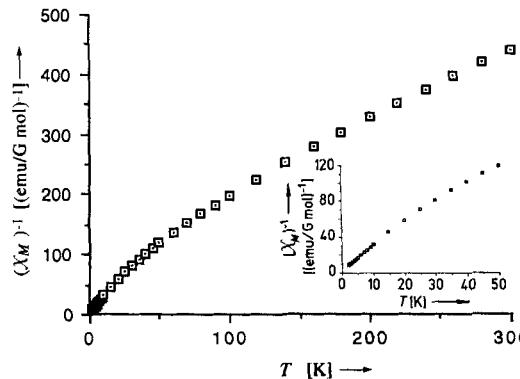


Abb. 4. Auftragung von  $1/\chi_m$  gegen  $T$  mit bei  $500 \text{ G}$  gemessenen Daten für  $\text{KCeSe}_4$ . Der Einschub zeigt eine Ausschnittsvergrößerung für das Gebiet von  $2$ – $50 \text{ K}$ .

tisch zu sein, obwohl mehrere Anomalien in den Daten vorhanden sind. Bei Temperaturen unter  $100 \text{ K}$  weicht die Kurve sichtlich von einer aus den Daten bei höherer Temperatur extrapolierten Geraden nach unten ab. Eine solche Abweichung wurde für mehrere Ce<sup>III</sup>-Verbindungen beschrieben und auf die Kristallfeldaufspaltung des  $^2F_{5/2}$ -Grundzustandes des Kations zurückgeführt<sup>[9]</sup>. Bei Temperaturen über  $100 \text{ K}$  wird das Curie-Weiss-Gesetz nicht streng befolgt; die Kurve ist noch leicht gekrümmmt. Für diesen Temperaturbereich errechnet man ein mittleres  $\mu_{\text{eff}}$  von  $2.29 \mu_B$ . Dieser Wert entspricht dem üblichen Bereich für Ce<sup>III</sup>-Verbindungen ( $2.3$ – $2.5 \mu_B$ ) und liegt wegen der Abschirmung der f-Orbitale durch die äußere Elektronenwolke<sup>[10]</sup> in der Nähe des Wertes für das freie Ion ( $2.54 \mu_B$ ). Wir fanden, daß die Messungen an einer frisch hergestellten Probe von  $\text{KCeSe}_4$  vorgenommen werden müssen; ältere Proben neigen dazu, künstlich hohe Werte für  $\mu_{\text{eff}}$  zu liefern, was auf einen Phasenübergang hindeutet. Dieser Phasenübergang tritt wahrscheinlich in geringem Maße an der Probenoberfläche auf, da der Hauptteil der Probe intakt bleibt, wie aus Pulver-Röntgenbeugungsaufnahmen hervorgeht.

Mit der Synthese von  $\text{KCeSe}_4$  haben wir gezeigt, daß Alkalimetallpolyhalogenid-Schmelzen zur Herstellung neuer Lanthanoidpolyhalogenid-Materialien eingesetzt werden können. Dies eröffnet, zusammen mit dem kürzlich ebenfalls in der Salzschorle synthetisierten molekularen Komplex  $[\text{U}(\text{Se}_2)_4]^{4-}$ <sup>[11]</sup>, den Zugang zur weiteren Erforschung sämtlicher f-Block-Metalle als Komponenten entsprechender Verbindungen. Mit der Fähigkeit dieser Metalle zur Acht-

- [1] J. Flahaut in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Vol. 4: Non-Metallic Compounds* (Hrsg.: K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring), North-Holland, Amsterdam, 1979, S. 1, zit. Lit.
- [2] a) M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 353–363; b) M. G. Kanatzidis, Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3767–3769; c) M. G. Kanatzidis, Y. Park, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 99–101; d) Y. Park, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 945–947; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 914–915.
- [3] a) S. A. Sunshine, D. Kang, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6202–6204; b) D. Kang, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 549–551.
- [4] Kristalle von  $\text{KCeSe}_4$  sind tetragonal, Raumgruppe  $P4/nbm$  (Nr. 125) mit  $a = 6.376(2)$ ,  $c = 8.329(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 338.6(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $Q_{\text{ber.}} = 4.855 \text{ gcm}^{-3}$ ; gemessene Reflexe: 949; unabhängige Reflexe: 916; Reflexe mit  $F_0^2 > 3\sigma(F_0^2)$ : 302. Vollständig anisotrope Verfeinerung (11 Parameter),  $R = 0.039$ ,  $R_w = 0.049$ . Meßtemperatur  $23^\circ\text{C}$ , Rigaku-AFC6-Diffraktometer ( $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ( $\mu = 572 \times 140 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max.}} = 60.00^\circ$ ); Strukturlösung mit TEXSAN, empirische Absorptionskorrektur (DIFABS). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56489, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] F. Hulliger, *Struct. Bonding (Berlin)* **1968**, *4*, 83–229.
- [6] K. Seltz, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 690–696.
- [7] a) Verbindungen des Typs  $\text{ALn}_2\text{Q}_2$  ( $\text{A} = \text{Na}; \text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}; \text{Q} = \text{S}$ ) wurden zuerst von Ballestracci und Bertaut synthetisiert (R. Ballestracci, E. F. Bertaut, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr.* **1964**, *87*, 512); sie und andere dehnten den Bereich der bekannten Verbindungen auf  $\text{A} = \text{Li}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; \text{Q} = \text{Se}$  und weitere Lanthanoide  $\text{Ln}$  aus [7 b–h]. Im allgemeinen bevorzugen Verbindungen mit großen Radienverhältnissen  $r_{\text{Ln}^{+}}/r_{\text{A}^{+}}$  die fehlgeordnete NaCl-Struktur, während solche mit kleineren Radienverhältnissen (0.6–1.2) eher zum  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Strukturtyp neigen [7 i,j]; b) R. Ballestracci, E. F. Bertaut, *ibid.* **1965**, *88*, 136; c) R. Ballestracci, *ibid.* **1965**, *88*, 207; d) M. Tromme, *C. R. Séances Acad. Sci. Ser. C* **1971**, *273*, 849; e) W. Bronger, R. Elter, E. Mans, T. Schmidt, *Rev. Chim. Miner.* **1974**, *10*, 147; f) S. Kabre, M. Julien-Pouzol, M. Guittard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, *10*, 1881; g) C. M. Plug, G. C. Verschoor, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 1856; h) T. Ohtani, H. Honjo, H. Wada, *Mater. Res. Bull.* **1987**, *22*, 829–840; i) W. Bronger, *Crystallography and Crystal Chemistry of Materials with Layered Structures* (Hrsg.: F. Levy), Reidel Dordrecht, **1976**, S. 93; j) M. Brunel, F. DeBergevin, M. Gondrand, *J. Phys. Chem. Solids* **1972**, *33*, 1927.
- [8] Kürzlich ist es uns gelungen, eine neue, zu  $\text{KCeSe}_4$  isostrukturale Phase herzustellen und durch Röntgenbeugung zu charakterisieren:  $\text{RbCeTe}_4$ . Die Raumgruppe von  $\text{RbCeTe}_4$  ist  $P4/nmb$  mit  $a = 6.952(3)$  und  $c = 9.084(4) \text{ \AA}$ . Die Ce-Te-, Te-Te- und Rb-Te-Bindungen sind  $3.285(1)$ ,  $2.776(2)$  bzw.  $3.765(1) \text{ \AA}$  lang.  $R = 0.031$ ,  $R_w = 0.024$ .
- [9] a) H. Lueken, W. Bruggemann, W. Bronger, J. Fleischhauer, *J. Less-Common Met.* **1979**, *65*, 79–88; b) M. Duczmal, L. Pawlak, *J. Magn. Magn. Mater.* **1988**, *76*–*77*, 195–196.
- [10] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, **1984**, S. 1443; *Chemie der Elemente*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1988**, S. 1593.
- [11] A. C. Sutorik, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7754–7755.