

# Die Lanthanoid(III)-Chlorid-Oxoselenate(IV) $M\text{Cl}[\text{SeO}_3]$ ( $M = \text{Sm} - \text{Lu}$ ) im $\text{HoCl}[\text{TeO}_3]$ - oder B-Typ

The Lanthanoid(III) Chloride Oxoselenates(IV)  $M\text{Cl}[\text{SeO}_3]$  ( $M = \text{Sm} - \text{Lu}$ ) with  $\text{HoCl}[\text{TeO}_3]$ - or B-Type Structure

Christian Lipp und Thomas Schleid

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart,  
Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. Thomas Schleid. Fax: +49(0)711/685-64241.  
E-mail: schleid@iac.uni-stuttgart.de

Z. Naturforsch. **2008**, 63b, 229–236; received October 23, 2007

The B-type lanthanoid(III) chloride oxoselenates(IV)  $M\text{Cl}[\text{SeO}_3]$  ( $M = \text{Sm} - \text{Lu}$ ) crystallize in the orthorhombic space group  $Pnma$  (no. 62) with  $Z = 4$  in the structure type of  $\text{HoCl}[\text{TeO}_3]$ . Their lattice constants are decreasing following the lanthanoid contraction from  $a = 730.01(7)$ ,  $b = 707.90(7)$ ,  $c = 895.64(9)$  pm for  $\text{SmCl}[\text{SeO}_3]$  to  $a = 714.63(7)$ ,  $b = 681.76(7)$ ,  $c = 864.05(9)$  pm for  $\text{LuCl}[\text{SeO}_3]$ . In contrast to  $\text{NdCl}[\text{SeO}_3]$ , the only representative of the A-type structure, where the coordination numbers of the  $\text{Nd}^{3+}$  cations are 7+2 and 8, the B-type structure is dominated by pentagonal bipyramids  $[\text{MO}_5\text{Cl}_2]^{9-}$  ( $\text{CN}(M^{3+}) = 7$ ), which are connected *via trans*-oriented  $\text{O} \cdots \text{O}$  edges to  $\frac{1}{\infty}\{[\text{MO}_{4/2}^e\text{O}_{1/1}^t\text{Cl}_{2/1}^t]^{5-}\}$  chains ( $e = \text{edge-sharing}$ ,  $t = \text{terminal}$ ) running parallel to the  $[010]$  direction. Their inclination relative to each other allows for an alternating interconnection of these chains *via*  $\text{Cl}^-$  and  $\psi^1$ -tetrahedral  $[\text{SeO}_3]^{2-}$  anions to form a three-dimensional structure. The distances within the  $[\text{SeO}_3]^{2-}$  groups are in the normal range ( $d(\text{Se}-\text{O}) = 165 - 172$  pm), while those of the  $\text{O}^{2-}$  and  $\text{Cl}^-$  anions to the central  $M^{3+}$  cation diminish in dependence of the increasing atomic number ( $d(M-\text{O}) = 226 - 244$  pm /  $216 - 232$  pm,  $d(M-\text{Cl}) = 277 - 278$  pm /  $266 - 270$  pm,  $M = \text{Sm} / \text{Lu}$ ). For the synthesis of the chloride oxoselenates(IV)  $M\text{Cl}[\text{SeO}_3]$  the respective lanthanoid sesquioxide ( $M_2\text{O}_3$ ) and selenium dioxide ( $\text{SeO}_2$ ) were reacted with either an eutectic mixture of  $\text{RbCl}$  and  $\text{LiCl}$  or with the corresponding lanthanoid trichloride ( $M\text{Cl}_3$ ) in evacuated silica ampoules for either five weeks at  $500^\circ\text{C}$  or one week at  $850^\circ\text{C}$ .

**Key words:** Lanthanides, Chlorides, Oxoselenates(IV), Crystal Structures

## Einleitung

Der seit 2002 bekannten Struktur von  $\text{HoCl}[\text{TeO}_3]$  [1] folgte bereits im selben Jahr neben dem isotyp in der Raumgruppe  $Pnma$  kristallisierenden  $\text{ErCl}[\text{SeO}_3]$  [2, 3] das *nicht*-isotype, aber ebenfalls in  $Pnma$  zu beschreibende  $\text{NdCl}[\text{SeO}_3]$ . Dabei stellt die zuletzt genannte Neodym-Verbindung den bisher einzigen Vertreter für den Formeltyp  $M\text{Cl}[\text{SeO}_3]$  mit der A-Typ-Struktur ( $\text{CN}(\text{Nd}^{3+}) = 7+2$  und 8) [2] dar. Als Vertreter des B-Typs sind demnach die mit  $\text{HoCl}[\text{TeO}_3]$  isotypen Lanthanoid(III)-Chlorid-Oxoselenate(IV) zu sehen. Dabei ist der Umstand der Isotypie einer Oxoselenat(IV)- mit einer Oxotellurat(IV)-Verbindung besonders herauszustellen, da diese selbst bei Formelgleichheit normalerweise *nicht* auftritt. Zu begründen ist dies mit der Größe des  $\text{Te}^{4+}$ -Kations, die

der Bildung isolierter  $[\text{ChO}_3]^{2-}$ -Anionen ( $\text{Ch} = \text{Te}$ ), wie bei den Oxoselenaten(IV) ( $\text{Ch} = \text{Se}$ ) fast ausnahmslos üblich, im Wege steht. Beispiele dafür sind die anhand von Strukturuntersuchungen eindeutig bestimmten und von Wechselwirkungen zwischen den  $[\text{TeO}_3]^{2-}$ -Einheiten geprägten Lanthanoid(III)-Halogenid-Oxotellurate(IV)  $M_{11}\text{ClTe}_{16}\text{O}_{48}$  ( $M = \text{Gd}$ ,  $\text{Dy} - \text{Yb}$ ) [1, 4–7], das Oxoditellurat(IV)-Einheiten enthaltende  $\text{HoClTe}_2\text{O}_5$  [1, 8] oder  $\text{Yb}_3\text{BrTe}_2\text{O}_8$  [1, 9] sowie die Yttrium-Verbindung  $\text{Y}_6\text{Br}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$  [10], wobei der Ionenradius des  $\text{Y}^{3+}$ -Kations dem des Lanthanoid-Kations  $\text{Ho}^{3+}$  sehr ähnlich ist. Als einziges Gegenbeispiel in der Lanthanoid-Oxochalkogenat(IV)-Chemie mag das isotype Cer(IV)-Paar  $\text{Ce}[\text{SeO}_3]_2$  [11] und  $\text{Ce}[\text{TeO}_3]_2$  [12] gelten.

Für den B-Typ von  $M\text{Cl}[\text{SeO}_3]$  konnten bereits auf der Grundlage von röntgenographischen Einkristallda-

Tab. 1. Kristallographische Daten für die Lanthanoid(III)-Chlorid-Oxoselenate(IV)  $MCl[SeO_3]$  ( $M = Sm - Lu$ ) im B-Typ und ihre Bestimmung (Einkristalldaten).*Kristallographische Daten.* Kristallsystem: orthorhombisch, Raumgruppe:  $Pnma$  (Nr. 62), Zahl der Formeleinheiten:  $Z = 4$ .

Verbindung	— Gitterkonstanten —			Molares Volumen $V_m$ ( $cm^3 mol^{-1}$ )	Berechnete Dichte $D_x$ ( $g cm^{-3}$ )
	$a$ (pm)	$b$ (pm)	$c$ (pm)		
SmCl[SeO <sub>3</sub> ]	730,01(7)	707,90(7)	895,64(9)	69,681(8)	4,488
EuCl[SeO <sub>3</sub> ]	727,87(7)	704,19(7)	891,32(9)	68,780(8)	4,571
GdCl[SeO <sub>3</sub> ]	725,90(7)	700,68(7)	887,23(9)	67,939(8)	4,705
TbCl[SeO <sub>3</sub> ]	724,03(7)	697,42(7)	883,29(9)	67,149(8)	4,785
DyCl[SeO <sub>3</sub> ]	722,18(7)	694,23(7)	879,57(9)	66,390(8)	4,894
HoCl[SeO <sub>3</sub> ]	720,42(7)	691,37(7)	876,10(9)	65,695(8)	4,983
ErCl[SeO <sub>3</sub> ]	718,84(7)	688,65(7)	872,76(9)	65,044(8)	5,068
TmCl[SeO <sub>3</sub> ]	717,35(7)	686,14(7)	869,69(9)	64,446(8)	5,141
YbCl[SeO <sub>3</sub> ]	715,96(7)	683,81(7)	866,78(9)	63,888(8)	5,251
LuCl[SeO <sub>3</sub> ]	714,63(7)	681,76(7)	864,05(9)	63,378(8)	5,323

*Messparameter.* Messgerät  $\kappa$ -CCD (Fa. Bruker-Nonius); verwendete Strahlung  $MoK_{\alpha}$  ( $\lambda = 71,073$  pm; Graphitmonochromator).

Verbindung	— Messbereich —			Messgrenze $2\theta_{max}$ (grad)	$F(000)$	Absorptionskoeffizient $\mu$ ( $mm^{-1}$ )
	$\pm h_{max}$	$\pm k_{max}$	$\pm l_{max}$			
SmCl[SeO <sub>3</sub> ]	9	9	11	56,4	548	20,99
EuCl[SeO <sub>3</sub> ]	9	9	11	56,6	552	22,14
GdCl[SeO <sub>3</sub> ]	9	9	11	56,7	556	23,21
TbCl[SeO <sub>3</sub> ]	9	9	11	56,6	560	24,47
DyCl[SeO <sub>3</sub> ]	9	9	11	56,6	564	25,66
HoCl[SeO <sub>3</sub> ]	9	9	11	56,6	568	26,94
ErCl[SeO <sub>3</sub> ]	9	9	11	56,6	572	28,32
TmCl[SeO <sub>3</sub> ]	9	9	11	56,6	576	29,70
YbCl[SeO <sub>3</sub> ]	9	9	11	56,5	580	31,09
LuCl[SeO <sub>3</sub> ]	9	9	11	56,6	584	32,58

*Datenreduktion.* Datenkorrekturen mittels Untergrund-, Polarisations- und Lorentzfaktoren; numerische Absorptionskorrektur Programm HABITUS / X-SHAPE [31].

Verbindung	gemessene Reflexe	davon symmetrieunabhängig	$R_{int}$	$R_{\sigma}$	Reflexe mit $ F_o  \geq 4\sigma(F_o)$
SmCl[SeO <sub>3</sub> ]	10196	619	0,054	0,015	610
EuCl[SeO <sub>3</sub> ]	8905	614	0,061	0,023	567
GdCl[SeO <sub>3</sub> ]	8813	608	0,059	0,018	603
TbCl[SeO <sub>3</sub> ]	6334	598	0,046	0,019	577
DyCl[SeO <sub>3</sub> ]	8358	593	0,055	0,018	583
HoCl[SeO <sub>3</sub> ]	9179	588	0,054	0,017	582
ErCl[SeO <sub>3</sub> ]	6524	576	0,063	0,022	564
TmCl[SeO <sub>3</sub> ]	7685	573	0,054	0,019	568
YbCl[SeO <sub>3</sub> ]	7784	565	0,051	0,017	558
LuCl[SeO <sub>3</sub> ]	8486	563	0,057	0,018	553

*Strukturbestimmung und -verfeinerung.* Programmpaket SHELX-97 [32], Streufaktoren nach *International Tables*, Vol. C [33].

Verbindung	$R_1$	$R_1$ mit $ F_o  \geq 4\sigma(F_o)$		Goodness of Fit (GooF)	Extinktion (g)	Restelektronendichte $\rho$ ( $e^- \times 10^{-6} pm^{-3}$ )	
		$ F_o  \geq 4\sigma(F_o)$	$wR_2$			max.	min.
SmCl[SeO <sub>3</sub> ]	0,013	0,013	0,031	1,208	0,0150(5)	0,69	−0,95
EuCl[SeO <sub>3</sub> ]	0,020	0,016	0,028	1,080	0,0235(5)	0,63	−1,00
GdCl[SeO <sub>3</sub> ]	0,015	0,015	0,033	1,219	0,0446(9)	1,05	−1,17
TbCl[SeO <sub>3</sub> ]	0,015	0,014	0,029	1,087	0,0284(6)	1,13	−0,79
DyCl[SeO <sub>3</sub> ]	0,016	0,015	0,036	1,107	0,0183(6)	1,23	−1,58
HoCl[SeO <sub>3</sub> ]	0,015	0,015	0,034	1,164	0,0213(6)	1,02	−1,15
ErCl[SeO <sub>3</sub> ]	0,015	0,014	0,032	1,113	0,0176(5)	0,82	−0,91
TmCl[SeO <sub>3</sub> ]	0,018	0,017	0,039	1,240	0,0126(5)	1,87	−1,39
YbCl[SeO <sub>3</sub> ]	0,016	0,016	0,036	1,192	0,0315(8)	1,44	−1,73
LuCl[SeO <sub>3</sub> ]	0,015	0,014	0,032	1,138	0,0118(4)	1,53	−1,09

Tab. 2. Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter  $U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$  ( $pm^2$ ) für  $B-MCl[SeO_3]$  ( $M = Sm - Lu$ ; abgesehen von  $O2$ , das die allgemeine Lage  $8d$  belegt, besetzen sämtliche Teilchen die spezielle Punktlage  $4c$  ( $x/a, 1/4, z/c$ ) mit  $y/b = 1/4$ ).

	$M = \text{Sm}$	$M = \text{Eu}$	$M = \text{Gd}$	$M = \text{Tb}$	$M = \text{Dy}$	$M = \text{Ho}$	$M = \text{Er}$	$M = \text{Tm}$	$M = \text{Yb}$	$M = \text{Lu}$	
$M$	$x/a$	0,11211(2)	0,11087(3)	0,10931(2)	0,10849(2)	0,10762(3)	0,10629(3)	0,10522(2)	0,10466(3)	0,10420(3)	0,10262(3)
	$z/c$	0,46090(2)	0,46070(2)	0,46068(2)	0,46033(2)	0,46010(2)	0,46018(2)	0,46009(2)	0,45993(2)	0,45971(2)	0,45994(2)
	$U_{\text{eq}}$	77(1)	73(1)	66(1)	68(1)	87(1)	52(1)	42(1)	50(1)	60(1)	48(1)
$\text{Cl}$	$x/a$	0,45150(13)	0,44933(17)	0,44714(14)	0,44598(16)	0,44446(18)	0,44245(17)	0,44103(15)	0,44038(18)	0,43956(18)	0,43746(18)
	$z/c$	0,31967(11)	0,31901(13)	0,31862(11)	0,31814(12)	0,31772(14)	0,31723(13)	0,31676(12)	0,31646(14)	0,31626(13)	0,31569(14)
	$U_{\text{eq}}$	251(2)	239(3)	220(2)	217(2)	224(3)	188(2)	171(2)	176(3)	179(3)	161(3)
$\text{Se}$	$x/a$	0,21139(4)	0,21105(6)	0,21102(4)	0,21061(5)	0,21050(6)	0,21025(6)	0,20994(5)	0,20967(6)	0,20956(6)	0,20925(6)
	$z/c$	0,86824(4)	0,86801(5)	0,86777(4)	0,86733(4)	0,86685(5)	0,86655(5)	0,86610(4)	0,86577(5)	0,86547(5)	0,86529(5)
	$U_{\text{eq}}$	93(1)	86(1)	81(1)	80(1)	99(1)	65(1)	55(1)	62(1)	69(1)	59(1)
$\text{O1}$	$x/a$	0,2538(4)	0,2534(5)	0,2533(4)	0,2531(4)	0,2524(5)	0,2529(5)	0,2526(4)	0,2521(5)	0,2522(5)	0,2523(5)
	$z/c$	0,6852(3)	0,6845(4)	0,6836(3)	0,6822(3)	0,6816(4)	0,6806(4)	0,6793(3)	0,6788(4)	0,6772(4)	0,6768(4)
	$U_{\text{eq}}$	180(6)	168(7)	168(6)	171(6)	190(7)	148(7)	124(6)	137(7)	156(7)	127(7)
$\text{O2}$	$x/a$	0,3550(3)	0,3545(3)	0,3559(3)	0,3561(3)	0,3564(4)	0,3575(4)	0,3575(3)	0,3584(4)	0,3583(4)	0,3591(4)
	$y/b$	0,0757(3)	0,0752(3)	0,0751(3)	0,0742(3)	0,0738(4)	0,0735(4)	0,0737(3)	0,0726(4)	0,0719(4)	0,0720(4)
	$z/c$	0,9318(2)	0,9314(3)	0,9317(2)	0,9313(2)	0,9316(3)	0,9315(3)	0,9315(3)	0,9308(3)	0,9315(3)	0,9311(3)
	$U_{\text{eq}}$	148(4)	152(5)	146(4)	140(4)	159(5)	120(4)	114(4)	113(5)	125(5)	110(5)

ten weiterhin  $HoCl[SeO_3]$  [13] und jüngst  $LuCl[SeO_3]$  (im Vergleich mit dem *nicht*-isotypen, fluorid-haltigen formalen Analogon  $LuF[SeO_3]$ ) [14] beschrieben werden. Im Jahre 2003 wurde anhand von Pulverdiffraktometerdaten die Reihe  $MCl[SeO_3]$  ( $M = La, Pr, Nd - Er, Yb$ ) [15] vorgestellt. Demnach soll der Formeltyp  $MCl[SeO_3]$  für die Elemente Lanthan bis Europium einen völlig anderen, in der tetragonalen Raumgruppe  $P4/nmm$  kristallisierenden und mit den Oxidchloriden  $MOCl$  [16] vom  $PbFCl$ -Typ [17] verwandten Strukturtyp ausbilden. Mit der nun erstmals für die Elemente Samarium bis Lutetium vollständig vorliegenden Serie an Einkristallen von Repräsentanten der Zusammensetzung  $MCl[SeO_3]$ , die durchweg eine außerordentlich hohe Qualität aufweisen, kann eindeutig nachgewiesen werden, dass diese aber sämtlich im  $HoCl[TeO_3]$ - oder B-Typ kristallisieren.

## Experimenteller Teil

Für die Darstellung der Lanthanoid(III)-Chlorid-Oxoselenate(IV)  $MCl[SeO_3]$  im B-Typ können verschiedene Wege der Synthese eingeschlagen werden. Im Falle der schweren Lanthanoide ( $M = Dy - Lu$ ) wurden die entsprechenden Lanthanoid-Sesquioxide ( $M_2O_3$ ,  $M = Dy - Lu$ : ChemPur; 99,9 %) im molaren Verhältnis von 1 : 6 mit Selendioxyd ( $SeO_2$ : Acros; 99,8 %) vermengt und nach Zugabe eines eutektischen  $RbCl-LiCl$ -Gemenges ( $RbCl$ : ChemPur; 99,9 %;  $LiCl$ : E. Merck; 99,9 %; molares Verhältnis 1,37 : 1) in evakuierten Kieselglasampullen für fünf Wochen bei 500 °C getempert. Auf dieselbe Art und Weise wurden für die Elemente  $M = La - Nd, Sm - Tb$  aber Verbindungen des Formeltyps

$M_8Cl_6[SeO_3]_9$  [18] und  $Rb_6LiM_{11}Cl_{16}[SeO_3]_{12}$  [19, 20] erhalten. Mit den Elementen Samarium bis Terbium war dagegen ein einfacherer Zugang zu den  $MCl[SeO_3]$ -Phasen möglich, bei dem die Lanthanoid-Sesquioxide ( $M_2O_3$ ,  $M = Sm - Gd$ : ChemPur; 99,9 %; für „ $Tb_2O_3$ “:  $Tb_4O_7$  und  $Tb$  im molaren Verhältnis von 3 : 2, beide ChemPur; 99,9 %) mit den entsprechenden Lanthanoid-Trichloriden ( $MCl_3$ ,  $M = Sm, Gd, Tb$ : Heraeus / ChemPur; 99,9 %;  $EuCl_3$ : Alfa; 99,5 %) und Selendioxyd ( $SeO_2$ ) im molaren Verhältnis von 1 : (1+2) : 3 in Kieselglasampullen eingebracht wurden, um diese nach Verschließen unter Vakuum eine Woche auf 850 °C zu erhitzen. Die im Überschuss hinzugefügten Lanthanoid-Trichloride dienten dabei sowohl als Reagenz als auch als Flussmittel. Ebenfalls zum Erfolg, wenn auch mit geringerer Ausbeute, führten stichprobenartig durchgeführte Versuche zur Darstellung von  $MCl[SeO_3]$ -Repräsentanten mit Hilfe von Lanthanoid-Oxidchloriden ( $MOCl$ , eigene Herstellung durch hydrolysierende Thermolyse der Trichlorid-Hexahydrate  $MCl_3 \cdot 6 H_2O$ ) und Selendioxyd ( $SeO_2$ ) unter Verwendung des oben erwähnten eutektischen  $RbCl-LiCl$ -Gemenges als Flussmittel. Zum Schutz vor Feuchtigkeit wurde das jeweils erhaltene Kristallinat unter Paraffinöl aufbewahrt. Daraus ließen sich für die Röntgenbeugungsuntersuchungen an einem  $\kappa$ -CCD-Einkristallröntgendiffraktometer (Fa. Bruker-Nonius) geeignete Einkristalle auswählen. Einzelheiten und Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen sind in den Tabellen 1–3 zusammengestellt.

Details zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, (Fax: +49-7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de, [http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DB/icsd/depot\\_anforderung.html](http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DB/icsd/depot_anforderung.html)) unter Angabe der Hinterlegungsnummern für  $MCl[SeO_3]$  ( $M = Sm$ : CSD-418533;

Tab. 3. Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  ( $\text{pm}^2$ ) für B- $M\text{Cl}[\text{SeO}_3]$  ( $M = \text{Sm} - \text{Lu}$ ; für die (außer O2 in 8d) die spezielle Punktlage  $4c$  ( $x/a, 1/4, z/c$ ) besetzenden Teilchen gilt  $U_{12} = U_{23} = 0$ ).

		$M = \text{Sm}$	$M = \text{Eu}$	$M = \text{Gd}$	$M = \text{Tb}$	$M = \text{Dy}$	$M = \text{Ho}$	$M = \text{Er}$	$M = \text{Tm}$	$M = \text{Yb}$	$M = \text{Lu}$
$M$	$U_{11}$	96(1)	91(1)	81(1)	83(1)	105(1)	66(1)	57(1)	61(1)	71(1)	66(1)
	$U_{22}$	67(1)	61(1)	55(1)	55(1)	71(1)	52(1)	41(1)	45(1)	52(1)	44(1)
	$U_{33}$	70(1)	68(1)	62(1)	65(1)	85(1)	39(1)	28(1)	44(1)	57(1)	33(1)
	$U_{13}$	8(1)	7(1)	7(1)	6(1)	7(1)	6(1)	5(1)	5(1)	5(1)	5(1)
Cl	$U_{11}$	155(4)	152(6)	136(4)	134(5)	153(5)	116(5)	109(4)	110(5)	124(5)	113(5)
	$U_{22}$	461(6)	424(8)	385(6)	373(6)	357(7)	339(7)	311(6)	306(7)	290(7)	275(7)
	$U_{33}$	138(4)	143(6)	138(5)	142(5)	161(6)	107(5)	95(4)	111(6)	122(5)	96(5)
	$U_{13}$	69(3)	65(4)	63(3)	68(4)	61(4)	60(4)	55(4)	54(4)	44(4)	52(4)
Se	$U_{11}$	84(2)	73(2)	68(2)	67(2)	91(2)	54(2)	46(2)	45(2)	55(2)	52(2)
	$U_{22}$	99(2)	89(2)	84(2)	84(2)	97(2)	78(2)	71(2)	74(2)	76(2)	69(2)
	$U_{33}$	96(2)	97(2)	90(2)	90(2)	109(2)	62(2)	47(2)	66(2)	77(2)	55(2)
	$U_{13}$	-25(1)	-22(1)	-22(1)	-21(1)	-20(1)	-19(1)	-18(1)	-17(1)	-16(1)	-16(1)
O1	$U_{11}$	224(14)	170(17)	213(13)	185(15)	223(17)	184(16)	162(14)	191(17)	182(17)	166(18)
	$U_{22}$	243(14)	233(18)	225(14)	232(15)	233(18)	196(17)	169(16)	168(18)	214(19)	169(18)
	$U_{33}$	73(12)	100(15)	67(12)	95(14)	115(16)	64(14)	41(13)	53(16)	71(15)	46(14)
	$U_{13}$	-40(10)	5(13)	-31(11)	-12(12)	-26(14)	-22(12)	-13(11)	-20(13)	4(13)	-28(13)
O2	$U_{11}$	168(9)	163(12)	171(9)	163(11)	188(11)	130(10)	141(10)	122(11)	132(11)	159(12)
	$U_{22}$	84(8)	85(11)	77(9)	66(9)	80(11)	80(11)	57(10)	66(12)	82(12)	44(12)
	$U_{33}$	191(9)	210(12)	191(9)	191(10)	208(11)	149(10)	144(10)	151(11)	161(10)	128(10)
	$U_{23}$	14(7)	23(9)	21(8)	14(8)	20(9)	19(8)	7(8)	9(9)	31(9)	22(9)
	$U_{13}$	-84(7)	-88(10)	-88(8)	-66(9)	-82(10)	-71(9)	-85(8)	-78(10)	-65(10)	-70(10)
	$U_{12}$	4(7)	3(9)	-3(7)	-1(8)	8(9)	1(9)	-10(8)	5(10)	-6(10)	1(10)

$M = \text{Eu}$ : CSD-418534;  $M = \text{Gd}$ : CSD-418535;  $M = \text{Tb}$ : CSD-418536;  $M = \text{Dy}$ : CSD-418537;  $M = \text{Ho}$ : CSD-418538;  $M = \text{Er}$ : CSD-418539;  $M = \text{Tm}$ : CSD-418540;  $M = \text{Yb}$ : CSD-418541;  $M = \text{Lu}$ : CSD-417448) angefordert werden.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Lanthanoid(III)-Chlorid-Oxoselenate(IV)  $M\text{Cl}[\text{SeO}_3]$  ( $M = \text{Sm} - \text{Lu}$ ) vom B-Typ kristallisieren isotyp zu  $\text{HoCl}[\text{TeO}_3]$  [1] orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pnma$  mit  $Z = 4$ . Dabei nehmen die Gitterkonstanten der Lanthanoiden-Kontraktion folgend von Samarium nach Lutetium ab (z. B.  $\text{SmCl}[\text{SeO}_3]$ :  $a = 730,01(7)$ ,  $b = 707,90(7)$ ,  $c = 895,64(9)$  pm und  $\text{LuCl}[\text{SeO}_3]$ :  $a = 714,63(7)$ ,  $b = 681,76(7)$ ,  $c = 864,05(9)$  pm als Anfangs- bzw. Endglied des B-Typs; Abb. 1). Die individuellen Gitterkonstanten können der Tabelle 1 entnommen werden. Während der formelgleiche A-Typ mit dem bislang einzigen Vertreter  $\text{NdCl}[\text{SeO}_3]$  [2] zwar ebenfalls in der Raumgruppe  $Pnma$  ( $a = 1115,3(2)$ ,  $b = 535,19(6)$ ,  $c = 1356,8(2)$  pm;  $Z = 8$ ) kristallisiert, weist dieser zwei kristallographisch unterschiedliche  $\text{Nd}^{3+}$ -Kationen auf. Dabei wird für  $(\text{Nd}1)^{3+}$  im dreifach überkappten trigonalen Prisma  $[\text{NdO}_{6+2}\text{Cl}]^{14-}$  eine Koordinationszahl von  $\text{CN} = 7+2$  erreicht. Im Falle von  $(\text{Nd}2)^{3+}$  werden quadratische Antiprismen  $[\text{NdO}_4\text{Cl}_4]^{9-}$  mit  $\text{CN} = 8$  ausge-

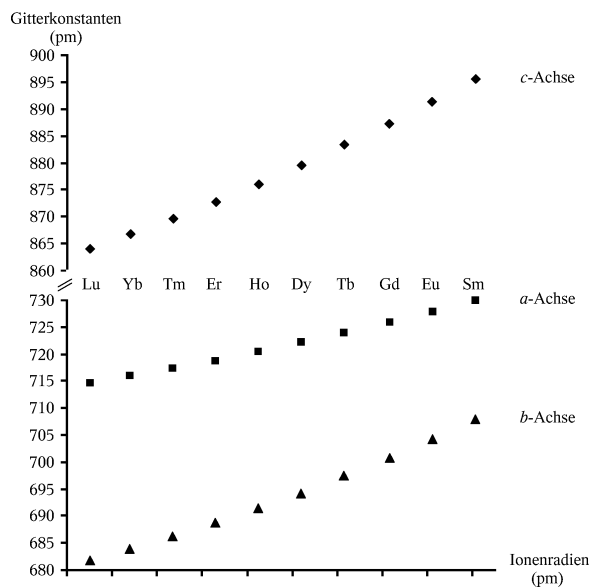


Abb. 1. Auftragung der Gitterkonstanten (Achslängen:  $a$ ,  $b$  und  $c$  in pm) der Lanthanoid(III)-Chlorid-Oxoselenate(IV)  $M\text{Cl}[\text{SeO}_3]$  ( $M = \text{Sm} - \text{Lu}$ ) vom B-Typ gegen den Ionenradius  $r_i$  (pm) [21] der entsprechenden  $M^{3+}$ -Kationen für  $\text{CN} = 7$ .

bildet, wie sie beispielsweise auch bei den Verbindungen des Formeltyps  $\text{Rb}_6\text{LiM}_{11}\text{Cl}_{16}[\text{SeO}_3]_{12}$  ( $M = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) [19] wohl bekannt sind. Dagegen müssen nun

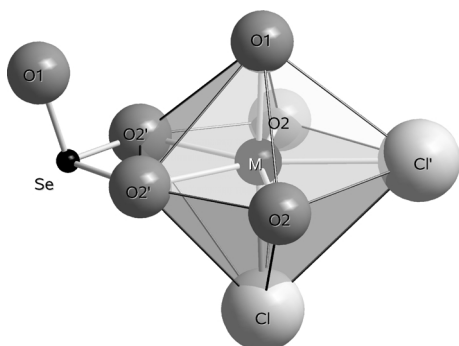


Abb. 2. Die pentagonale Bipyramide  $[MO_5Cl_2]^{9-}$  und ein  $\psi^1$ -tetraedrisches  $[SeO_3]^{2-}$ -Anion in den Lanthanoid(III)-Chlorid-Oxoselenaten(IV)  $MCl[SeO_3]$  ( $M = Sm-Lu$ ) vom B-Typ.

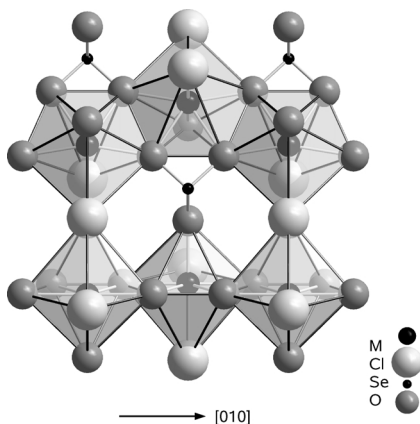


Abb. 3. Entlang  $[010]$  zu Ketten der Form  $\frac{1}{\infty}\{[MO_{4/2}^kO_{1/1}^tCl_{2/1}^t]^{5-}\}$  verknüpfte pentagonale Bipyramiden  $[MO_5Cl_2]^{9-}$  in den Lanthanoid(III)-Chlorid-Oxoselenaten(IV)  $MCl[SeO_3]$  ( $M = Sm-Lu$ ) vom B-Typ. Die Verknüpfung dieser Ketten findet abwechselnd über gemeinsame  $Cl^-$ -Ecken und verbrückende  $[SeO_3]^{2-}$ -Einheiten statt.

beim B-Typ neben den isoliert vorliegenden,  $\psi^1$ -tetraedrischen  $[SeO_3]^{2-}$ -Einheiten pentagonale Bipyramiden  $[MO_5Cl_2]^{9-}$  (CN = 7, Abb. 2) als Grundbaueinheiten betrachtet werden. Diese sind ihrerseits nach einer abwechselnden Drehung um  $180^\circ$  um  $[010]$  über gemeinsame *trans*-ständige  $O \cdots O$ -Kanten entlang  $[010]$  zu Ketten verknüpft (Abb. 3), die sich in der Formulierung nach Niggli  $\frac{1}{\infty}\{[MO_{4/2}^kO_{1/1}^tCl_{2/1}^t]^{5-}\}$  ( $k$  = kantenverknüpfend,  $t$  = terminal) darstellen lassen. Da die Chlorid-Anionen jeweils einmal in äquatorialer und apikaler Lage (Abb. 2) zu liegen kommen, können die parallel verlaufenden Ketten nach einer beim Übergang von  $SmCl[SeO_3]$  nach  $LuCl[SeO_3]$

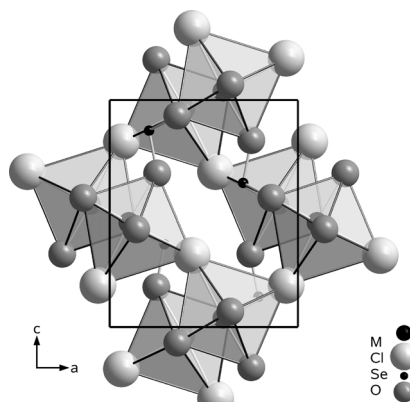


Abb. 4. Beim Blick entlang  $[010]$  tritt die für die Verknüpfung der  $\frac{1}{\infty}\{[MO_{4/2}^kO_{1/1}^tCl_{2/1}^t]^{5-}\}$ -Ketten notwendige Verknüpfung dieser Ketten in den Lanthanoid(III)-Chlorid-Oxoselenaten(IV)  $MCl[SeO_3]$  ( $M = Sm-Lu$ ) vom B-Typ relativ zueinander deutlich zu Tage.

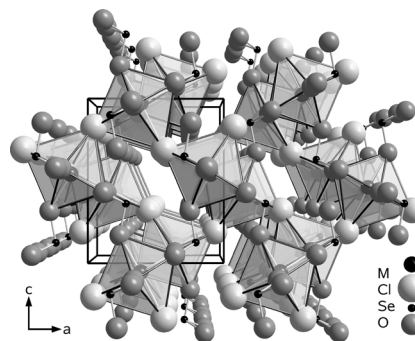


Abb. 5. Die Kristallstruktur der Lanthanoid(III)-Chlorid-Oxoselenate(IV)  $MCl[SeO_3]$  ( $M = Sm-Lu$ ) vom B-Typ in Zentralprojektion. Zu beachten sind die entlang  $[010]$  verlaufenden eckenverknüpften Ketten  $\frac{1}{\infty}\{[MO_{4/2}^kO_{1/1}^tCl_{2/1}^t]^{5-}\}$  aus *trans*-kantenverknüpften pentagonalen Bipyramiden  $[MO_5Cl_2]^{9-}$  und die dazwischen liegenden Kanäle, in welche die freien Elektronenpaare der  $\psi^1$ -tetraedrischen  $[SeO_3]^{2-}$ -Anionen ragen.

größer werdenden Verknüpfung von etwa  $46^\circ$  bis rund  $51^\circ$  relativ zueinander abwechselnd über gemeinsame  $Cl^-$ - und  $[SeO_3]^{2-}$ -Anionen zur dreidimensionalen Gesamtstruktur zusammentreten. Das Maß der Verknüpfung wurde dabei anhand der durch die zentralen Lanthanoid(III)-Kationen aufgespannten Ebenen (Abb. 4 und 5) bestimmt. Die  $Se^{4+}-O^{2-}$ -Abstände in den durch ein freies Elektronenpaar geprägten,  $\psi^1$ -tetraedrischen  $[SeO_3]^{2-}$ -Einheiten sind abhängig von der Anknüpfung dieser Einheiten an die pentagonalen Bipyramiden  $[MO_5Cl_2]^{9-}$ . So gilt für das in apikaler Position liegende terminale  $(O1)^{2-}$ -Anion der

Tab. 4. Ausgewählte interatomare Abstände  $d$  (pm) und Winkel  $\angle$  (grd) in B- $M\text{Cl}[\text{SeO}_3]$  ( $M = \text{Sm} - \text{Lu}$ ).

	$M = \text{Sm}$	$M = \text{Eu}$	$M = \text{Gd}$	$M = \text{Tb}$	$M = \text{Dy}$	$M = \text{Ho}$	$M = \text{Er}$	$M = \text{Tm}$	$M = \text{Yb}$	$M = \text{Lu}$
$M\text{--O1}$	226,0(3)	224,8(3)	223,7(3)	222,2(3)	221,1(4)	220,1(3)	218,7(3)	217,8(4)	216,3(3)	215,8(3)
$M\text{--O2}$ ( $2\times$ )	233,3(2)	231,9(2)	230,6(2)	229,0(2)	227,7(2)	226,6(2)	225,9(2)	224,4(2)	223,1(2)	222,6(2)
$M\text{--O2'}$ ( $2\times$ )	244,3(2)	243,4(2)	240,8(2)	240,0(2)	238,6(2)	236,7(2)	235,4(2)	234,6(2)	233,9(2)	232,1(3)
$M\text{--Cl}$	277,3(1)	275,6(1)	274,3(1)	272,7(1)	271,3(1)	270,2(1)	268,9(1)	267,7(1)	266,7(1)	265,8(1)
$M\text{--Cl'}$	278,2(1)	276,8(1)	275,7(1)	274,7(1)	273,6(1)	272,7(1)	271,9(1)	271,2(1)	270,4(1)	269,8(1)
$\text{Se--O1}$	166,8(3)	166,4(3)	166,3(3)	166,4(3)	165,7(4)	165,8(3)	165,9(3)	165,4(4)	166,0(3)	165,7(3)
$\text{Se--O2}$ ( $2\times$ )	171,6(2)	171,0(2)	171,2(2)	171,2(2)	171,2(2)	171,4(2)	171,0(2)	171,5(2)	171,6(2)	171,5(2)
$\text{Se}\cdots(\text{O1},\text{O2},\text{O2})$	81,4(2)	81,1(2)	81,4(2)	81,6(2)	81,3(2)	81,9(2)	81,8(2)	82,2(2)	82,0(2)	82,5(2)
$\text{O2--Se--O2}$	91,9(1)	92,1(2)	91,5(1)	91,5(1)	91,2(2)	90,8(2)	90,5(2)	90,5(2)	90,4(2)	90,1(2)
$\text{O1--Se--O2}$ ( $2\times$ )	102,3(1)	102,2(1)	102,3(1)	102,2(1)	102,4(1)	102,2(1)	102,3(1)	102,1(1)	102,3(1)	102,1(1)
$\text{Cl--M--Cl'}$	88,0(1)	88,1(1)	88,2(1)	88,4(1)	88,5(1)	88,6(1)	88,6(1)	88,7(1)	88,9(1)	88,9(1)
$M\text{--Cl--M'}$	142,1(1)	142,4(1)	142,6(1)	142,8(1)	143,0(1)	143,2(1)	143,4(1)	143,5(1)	143,6(1)	143,9(1)

Bipyramide:  $d(\text{Se--O1}) = 165\text{--}167$  pm (die individuellen Detailwerte sind Tabelle 4 zu entnehmen). Weiterhin hat das  $\text{Se}^{4+}$ -Kation die beiden  $(\text{O2}')^{2-}$ -Anionen der Äquatorialebene mit  $M^{3+}$  gemein, wobei bedingt durch die Nähe zu dem Lanthanoid(III)-Kation (Abb. 2) stets größere Bindungslängen als zu  $(\text{O1})^{2-}$  auftreten müssen ( $d(\text{Se--O2}) = 171\text{--}172$  pm,  $2\times$ ). Im Falle der  $[\text{MO}_5\text{Cl}_2]^{9-}$ -Einheiten verringern sich mit zunehmender Ordnungszahl bei gemäß der Lanthanoiden-Kontraktion abnehmenden  $M^{3+}$ -Kationenradien [21] die Abstände der Oxid- und Chlorid-Anionen zum Zentralkation kontinuierlich ( $d(M\text{--O}) = 226\text{--}244$  pm/ $216\text{--}232$  pm,  $d(M\text{--Cl}) = 277\text{--}278$  pm/ $266\text{--}270$  pm,  $M = \text{Sm}/\text{Lu}$ ; siehe Tabelle 4 für individuelle Details). Zum Vergleich können hier in besonderem Maße für die Elemente Erbium bis Lutetium die im  $\text{SmSI}$ -Typ [22] kristallisierenden Lanthanoid(III)-Oxidchloride  $\text{MOCl}$  [23, 24], die ebenfalls für das  $M^{3+}$ -Kation als Koordinationszahl eine *Sieben* aufweisen, herangezogen werden. Allerdings wird das Lanthanoid(III)-Kation hier von drei  $\text{Cl}^-$ - und vier  $\text{O}^{2-}$ -Anionen umgeben. Die Abstände  $d(M\text{--O})$  (mit  $M = \text{Lu--Er}$ ) bewegen sich in Bereichen von  $220\text{--}224$  ( $3\times$ ) und  $230\text{--}231$  pm, wogegen bei den  $M\text{--Cl}$ -Kontakten  $274$  bis  $277$  pm erreicht werden. Für die Abstände der  $M^{3+}$ -Kationen zu den  $\text{O}^{2-}$ -Anionen bieten freilich die reinen, also *nicht* chloridisch derivatisierten Oxoselenate(IV)  $M_2[\text{SeO}_3]_3$ , die für die Elemente Europium bis Lutetium [25] isotyp zu  $\text{Er}_2[\text{SeO}_3]_3$  [26] kristallisieren, einen hervorragenden Vergleich, da bei dem ersten der beiden kristallographisch unterschiedlichen Lanthanoid(III)-Kationen ebenfalls die Koordinationszahl sieben realisiert wird. Hier verringert sich  $d(M\text{--O})$  im Verlaufe der Lanthanoiden-Kontraktion von  $224\text{--}249$  pm (für

$M = \text{Eu}$ ) auf  $218\text{--}240$  pm (für  $M = \text{Lu}$ ). Entsprechend findet bei  $\text{Sm}_2[\text{SeO}_3]_3$  [25, 27], das einen eigenen, dem  $\text{Er}_2[\text{SeO}_3]_3$  aber recht ähnlichen Strukturtyp aufweist, bei der um eins höheren Koordinationszahl  $(\text{CN}(\text{Sm1})^{3+} = 8)$  eine deutliche Aufweitung des Abstandsbereichs ( $d(\text{Sm--O}) = 232\text{--}258$  pm) statt. Durch die ungewöhnlich niedrige Koordinationszahl für  $\text{Sm}^{3+}$  in  $\text{SmCl}[\text{SeO}_3]$  ist es schwierig, weitere vergleichbare  $\text{Sm--Cl}$ -Abstände anzuführen. Im Falle von  $\text{Sm}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$  [28] sind diese beispielsweise für die  $[(\text{Sm}2)\text{O}_6\text{Cl}_2]^{11-}$ -Polyeder zu  $284$  und  $296$  pm hin aufgeweitet. Als Vergleichsbasis verbieten sich zudem für die Elemente Samarium bis Holmium die entsprechenden, im  $\text{PbFCl}$ -Typ [17] kristallisierenden Oxidchloride  $\text{MOCl}$  [16], bei denen es zur Ausbildung einfach überkappter quadratischer Antiprismen der Form  $[\text{MO}_4\text{Cl}_5]^{10-}$  ( $\text{CN} = 9$ ) kommt. So sind beispielsweise für  $\text{SmOCl}$  [16] bereits  $\text{Sm--Cl}$ -Werte von  $309$  ( $1\times$ ) und  $312$  pm ( $4\times$ ), für  $d(\text{Sm--O})$  aber durchaus noch solche von  $230$  pm ( $4\times$ ) anzutreffen. Obwohl nicht unähnlich, werden bei den reinen quadratischen Antiprismen  $[(\text{Sm}4)\text{O}_4\text{Cl}_4]^{9-}$  in der multinären Verbindung  $\text{Rb}_6\text{LiSm}_{11}\text{Cl}_{16}[\text{SeO}_3]_{12}$  [20] dann auch wesentlich ähnliche Abstände vorgefunden:  $d(\text{Sm--O}) = 242$  und  $244$  pm (jeweils  $2\times$ ),  $d(\text{Sm--Cl}) = 279$  pm ( $2\times$ ),  $288$  und  $294$  pm.

Die mit der Lanthanoiden-Kontraktion einhergehende mögliche Veränderung der Feinstruktur innerhalb der pentagonalen Bipyramiden  $[\text{MO}_5\text{Cl}_2]^{9-}$  ist bei den B-Typ-Vertretern der Zusammensetzung  $M\text{Cl}[\text{SeO}_3]$  allerdings unauffällig. So vergrößern sich beim Übergang von der Samarium- zur Lutetium-Verbindung die Winkel  $\angle(M\text{--Cl--M'})$  und  $\angle(\text{Cl--M--Cl'})$  nur geringfügig von  $142$  auf  $144^\circ$  beziehungsweise von  $88$  auf  $89^\circ$  (vgl. Abb. 6 und Tab. 4).

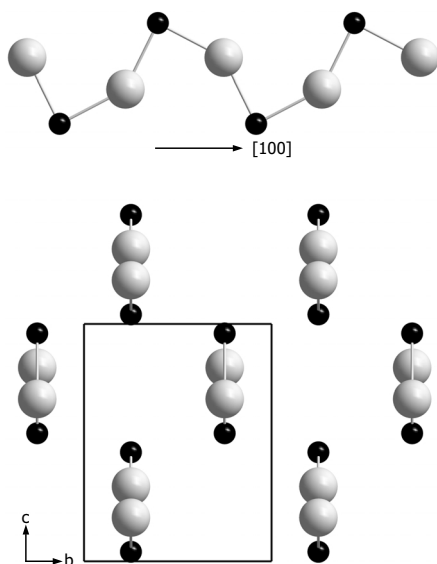


Abb. 6. Als Folge der in den Bipyramiden abwechselnd in äquatorialer und apikaler Position liegenden  $\text{Cl}^-$ -Anionen werden bei den Lanthanoid(III)-Chlorid-Oxoselenaten(IV)  $M\text{Cl}[\text{SeO}_3]$  ( $M = \text{Sm} - \text{Lu}$ ) vom B-Typ zickzackförmige  $\frac{1}{\infty}\{[\text{MCl}_2/2]^{2+}\}$ -Stränge ausgebildet. Oben: Einer der entlang  $[100]$  verlaufenden  $\frac{1}{\infty}\{[\text{MCl}_2/2]^{2+}\}$ -Stränge; unten: Der Blick entlang  $[100]$  zeigt eine von der hexagonalen Stabpackung abzuleitende Anordnung der Stränge.

Wie in Abbildung 6 dargestellt wird, verbleiben mit der Reduzierung der Struktur um die komplexen  $[\text{SeO}_3]^{2-}$ -Einheiten einfache gewinkelte  $\frac{1}{\infty}\{[\text{MCl}_2/2]^{2+}\}$ -Ketten für die Metall-Halogenid-Teilstruktur, wie sie ganz ähnlich beim ebenfalls orthorhombischen  $\text{YF}_3$  [29] auftreten, wenn dort um sämtliche  $(\text{F}_2)^-$ -Anionen reduziert wird ( $\frac{1}{\infty}\{[\text{Y}(\text{F}_1)_{2/2}]^{2+}\}$ ;  $d(\text{Y}-\text{F}_1) = 226 \text{ pm}$ ,  $\angle(\text{Y}-\text{F}_1-\text{Y}') = 135^\circ$  und  $\angle(\text{F}_1-\text{Y}-\text{F}_1') = 99^\circ$ ). Wie bereits zuvor beschrieben, weisen die diskreten,  $\psi^1$ -tetraedrischen  $[\text{SeO}_3]^{2-}$ -Anionen abhängig von ihrer Art der Anknüpfung an die pentagonalen Bipyramiden  $[\text{MO}_5\text{Cl}_2]^{9-}$  um das Lanthanoid(III)-Kation zwar zwei unterschiedliche Bindungslängen auf, die aber nur in sehr geringem Umfang variieren. Eine etwas größere Bedeutung kommt dem entsprechenden  $M^{3+}$ -Kation

in Bezug auf die Winkel innerhalb der  $[\text{SeO}_3]^{2-}$ -Gruppen zu. Hier verringert sich mit abnehmendem Kationenradius der mit der gemeinsamen  $\text{O}_2 \cdots \text{O}_2$ -Kante verknüpfte Winkel  $\angle(\text{O}_2-\text{Se}-\text{O}_2)$  von  $92$  auf  $90^\circ$  (vgl. Tab. 4). Die beiden dieser Kante abgewandten Winkel bleiben davon jedoch unberührt, so dass für die Winkel  $\angle(\text{O}_1-\text{Se}-\text{O}_2)$  nahezu invariante Werte (ca.  $102^\circ$ , vgl. Tab. 4) festgestellt werden. Dadurch ist aber auch die insgesamt leichte Zunahme der Auslenkung des  $\text{Se}^{4+}$ -Kations aus der zugehörigen  $(\text{O}_1, \text{O}_2, \text{O}_2)$ -Ebene im Verlaufe der Lanthanoiden-Kontraktion von  $81$  auf  $83 \text{ pm}$  gut zu verstehen.

Über weitere Chlorid-Oxoselenate(IV) der dreiwertigen Lanthanoide werden wir demnächst berichten. So wird bei der Ausweitung des Formeltyps  $M\text{Cl}[\text{SeO}_3]$  auch auf die verbleibenden Selten-Erd-Metalle und deren Eignung zur Verwendung als Phosphormaterial nach einer Dotierung mit dreiwertigen Lanthanoid-Kationen die isostrukturelle Yttrium-Verbindung  $\text{YCl}[\text{SeO}_3]$  ( $a = 721,29(7)$ ,  $b = 691,50(7)$ ,  $c = 876,41(9) \text{ pm}$ ) [30] von besonderem Interesse sein. Darüber hinaus sind nun auch noch einige Vertreter der chloridärmeren Zusammensetzung  $M_8\text{Cl}_6[\text{SeO}_3]_9$  ( $M = \text{La}, \text{Pr}$  und  $\text{Gd}$ ) [18] mit großer struktureller Nähe zu den Verbindungen des Formeltyps  $\text{Rb}_6\text{LiM}_{11}\text{Cl}_{16}[\text{SeO}_3]_{12}$  [19, 20] bekannt geworden, deren detaillierter Variantenreichtum (drei nicht-isotype Kristallstrukturen:  $\text{La}_8\text{Cl}_6[\text{SeO}_3]_9$ : tetragonal,  $I4_1/acd$ ,  $a = 1610,82(8)$ ,  $c = 3573,6(2) \text{ pm}$ ;  $\text{Pr}_8\text{Cl}_6[\text{SeO}_3]_9$ : orthorhombisch,  $Cc$ ,  $a = 1579,27(8)$ ,  $b = 1771,38(9)$ ,  $c = 1591,76(8) \text{ pm}$ ;  $\text{Gd}_8\text{Cl}_6[\text{SeO}_3]_9$ : monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 1903,89(9)$ ,  $b = 1564,61(7)$ ,  $c = 1559,06(7) \text{ pm}$ ,  $\beta = 113,903(5)^\circ$ ) überrascht.

#### Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, Bonn; SPP 1166: „Lanthanoidspezifische Funktionalitäten in Molekül und Material“), dem Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt/Main) und dem Land Baden-Württemberg (Stuttgart) danken wir für die finanzielle Unterstützung sowie den Herren Dr. Falk Lissner und Dr. Ingo Hartenbach für die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten.

- [1] S.F. Meier, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 526; S.F. Meier, *Dissertation*, Univ. Stuttgart, **2002**.
- [2] M. S. Wickleder, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57b, 1414.
- [3] P. S. Berdonosov, D. G. Shabalin, A. V. Olenov, L. N. Demianets, V. A. Dolgikh, B. A. Popovkin, *J. Solid State Chem.* **2003**, 174, 111.

- [4] S.F. Meier, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1759.
- [5] S. F. Meier, P. Höss, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
- [6] P. Höss, *Dissertation*, Univ. Stuttgart, **2008**.
- [7] P. Höss, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2006**, Suppl. 24, 173.

- [8] S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1575.
- [9] S. F. Meier, P. Höss, Th. Schleid, *Solid State Sci.*, in Vorbereitung.
- [10] P. Höss, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2148.
- [11] Ch. Delage, A. Carpy, A. H'Naïfi, M. Goursolle, *Acta Crystallogr.* **1986**, C42, 1475.
- [12] S. F. Meier, F. A. Weber, R. J. Gläser, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2448.
- [13] M. S. Wickleder, *Acta Crystallogr.* **2003**, E59, i31.
- [14] C. Lipp, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1429.
- [15] D. G. Shabalin, P. S. Berdonosov, V. A. Dolgikh, H. Oppermann, P. Schmidt, B. A. Popovkin, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2003**, 52, 98.
- [16] D. H. Templeton, C. H. Dauben, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 6069.
- [17] W. Nieuwenkamp, J. M. Bijvoet, *Z. Kristallogr.* **1932**, 81, 469.
- [18] C. Lipp, Th. Schleid, *Solid State Sci.*, in Vorbereitung.
- [19] C. Lipp, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2005**, Suppl. 22, 165; C. Lipp, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2226.
- [20] C. Lipp, *Dissertation*, Univ. Stuttgart, **2008**.
- [21] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* **1969**, B25, 925; R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.
- [22] N. Savigny, P. Laruelle, J. Flahaut, *Acta Crystallogr.* **1973**, B29, 345.
- [23] G. Brandt, R. Diehl, *Mater. Res. Bull.* **1974**, 9, 411.
- [24] H. P. Beck, *Z. Naturforsch.* **1976**, 31b, 1562.
- [25] J. Wontcheu, *Dissertation*, Univ. Stuttgart **2004**.
- [26] M. S. Wickleder, *J. Solid State Chem.* **2002**, 167, 113.
- [27] I. Krügermann, M. S. Wickleder, J. Wontcheu, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 901.
- [28] C. Sieke, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **1997**, Suppl. 12, 161; L. Chi, L. Zou, H. Chen, H. Zhang, J. Huang, *Jie-gou Huaxe* **1997**, 16, 219; C. Sieke, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 377.
- [29] A. Zalkin, D. H. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 2453.
- [30] C. Lipp, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
- [31] 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**), Universität Karlsruhe, Karlsruhe, **1993**, Universität Gießen, Gießen, **1996**.
- [32] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Programmpaket zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen aus Diffraktometerdaten, Universität Göttingen, Göttingen, **1997**.
- [33] Th. Hahn, A. J. C. Wilson (Hrsg.), *International Tables for Crystallography*, Vol. C, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, **1992**.