

Ein neues Selten-Erd-Metall(III)-Oxidchlorid-Oxotellurat(IV): $\text{Nd}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_2$

A New Rare Earth-Metal(III) Oxide Chloride Oxotellurate(IV): $\text{Nd}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_2$

Sabine Zitzer 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. **2009**, *64b*, 197–203; received November 12, 2008

Pale violet, plate-like single crystals of the title compound, neodymium(III) oxide chloride oxotellurate(IV) $\text{Nd}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_2$, can be obtained by the reaction of Nd_2O_3 with NdCl_3 and TeO_2 in equimolar ratios in evacuated silica ampoules within five days at 775 °C with an excess of CsCl added as fluxing agent. $\text{Nd}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_2$ crystallizes in the monoclinic space group $C2/m$ (no. 12) with the lattice parameters $a = 1270.61(9)$, $b = 562.70(4)$, $c = 1008.97(8)$ pm, $\beta = 90.784(3)^\circ$ and $Z = 2$, and is thus isostructural to the lanthanoid(III) oxide halide oxoselenates(IV) $\text{Tb}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{SeO}_3]_2$ and $\text{Gd}_5\text{O}_4\text{Br}_3[\text{SeO}_3]_2$. The crystal structure exhibits three crystallographically different Nd^{3+} cations, of which $(\text{Nd}1)^{3+}$ has a purely oxidic coordination sphere of eight oxide anions building up a square prism. $(\text{Nd}2)^{3+}$ and $(\text{Nd}3)^{3+}$ are both coordinated by oxide and chloride anions. The coordination polyhedron around $(\text{Nd}2)^{3+}$ is a trigonal prism of oxide anions that is capped by one chloride anion to give a coordination number of seven. $(\text{Nd}3)^{3+}$ resides in an eightfold coordination of five oxide and three chloride anions forming a square antiprism. All $(\text{O}1)^{2-}$ anions are surrounded tetrahedrally by Nd^{3+} cations as $[\text{ONd}_4]^{10+}$ units. These tetrahedra share common edges and vertices to generate two-dimensional infinite layers of the composition $\mathcal{Z}\{[\text{O}_4\text{Nd}_5]^{7+}\}$, which extend parallel to the (001) plane. The chloride anions $(\text{Cl}1)^-$ are connecting those slabs *via* $\text{Nd}3\text{--Cl}1\text{--Nd}3$ bridges along the [001] direction, while the $(\text{Cl}2)^-$ anions alternate with the Te^{4+} cations above and below the layers. The three-dimensional crystal structure of $\text{Nd}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_2$ is completed by Te^{4+} cations, which are bonded to one $(\text{O}2)^{2-}$ and two $(\text{O}3)^{2-}$ anions to form ψ^1 -tetrahedra $[\text{TeO}_3]^{2-}$ with a *non-binding*, stereochemically active electron pair ("lone pair") pointing into the free space between the chloride-decorated $\mathcal{Z}\{[\text{O}_4\text{Nd}_5]^{7+}\}$ layers.

Key words: Neodymium, Oxide, Chloride, Oxotellurate(IV), Crystal Structure

Einleitung

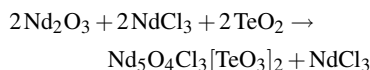
Oxoselenate(IV) und Oxotellurate(IV) der dreiwertigen Selten-Erd-Elemente werden schon seit längerer Zeit ausgiebig erforscht. Dennoch gibt es nur wenige Beispiele für Isotypie von Kristallstrukturen, in denen formal $[\text{SeO}_3]^{2-}$ - und $[\text{TeO}_3]^{2-}$ -Anionen enthalten sind. Häufig liegt das Oxoselenat(IV)-Anion in den jeweiligen Strukturen isoliert vor [1], während das Oxotellurat(IV)-Anion über sekundäre $\text{Te}\cdots\text{O}$ -Kontakte mit anderen $[\text{TeO}_3]^{2-}$ -Einheiten vorwiegend Ketten oder zumindest Kettenfragmente ausbildet. Ein Grund hierfür ist sicher in der unterschiedlichen Größe der Chalkogen-Kationen zu suchen. Das viel größere Te^{4+} -Kation vermag es, ganz im Gegensatz

zum Se^{4+} -Homologen, starke Sekundärkontakte zu benachbarten $[\text{TeO}_3]^{2-}$ -Anionen auszubilden, wie z. B. in den reinen Oxotelluraten(IV) der Formeltypen $M_2\text{Te}_3\text{O}_9$ ($M = \text{Nd, Dy, Tm, Lu}$) [2–7], $M_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ ($M = \text{La–Nd, Sm–Yb, Y}$) [8–13] und $M_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ ($M = \text{Dy–Lu, Sc, Y}$) [10, 14–17], aber auch in deren chloridarmen Derivaten $M_{11}\text{ClTe}_{16}\text{O}_{48}$ ($M = \text{Gd, Dy–Yb}$) [18, 19] und $\text{HoClTe}_2\text{O}_5$ [20] sowie im bromidhaltigen $\text{Y}_6\text{Br}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$ [21]. Als Ausnahmen, d. h. als Verbindungen, die Kristallstrukturen bilden, in denen isolierte $[\text{TeO}_3]^{2-}$ -Anionen vorliegen, und die daher isostrukturell zu den formelanalogen Oxoselenaten(IV) kristallisieren, sind nur das mit $\text{Ce}[\text{SeO}_3]_2$ [22] isotype und Ce^{4+} -Kationen enthaltende $\text{Ce}[\text{TeO}_3]_2$ [23] sowie die erst seit jüngster

Zeit bekannte Serie der Lanthanoid(III)-Chlorid-Oxo-selenate(IV) $M\text{Cl}[\text{SeO}_3]$ ($M = \text{Sm} - \text{Lu}$) [24–26] zu nennen, die sich isotyp zu $\text{HoCl}[\text{TeO}_3]$ [27] präsentieren. Auf dem Gebiet der Oxid-Oxochalkogenate(IV) hingegen wurde bisher nur die Verbindung $\text{Pr}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ ($\equiv \text{Pr}_2\text{O}(\text{TeO}_3)_2$) [28] veröffentlicht, bei der aber im Gegensatz zu den Oxid-Oxoselenaten(IV) des Formeltyps $M_2\text{Se}_2\text{O}_7$ ($\equiv M_2\text{O}[\text{SeO}_3]_2$; $M = \text{Sm} - \text{Tm}$) [29, 30], die tetragonal in der Raumgruppe $P4_2/\text{ncm}$ mit einer „lone-pair“-Kanalstruktur kristallisieren, eine Gerüststruktur vom *Pyrochlor*-Typ vorliegen soll. Bei den Oxidhalogenid-Oxochalkogenaten(IV) existieren für die zahlreichen Se^{4+} -haltigen Zusammensetzungen $M_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{n-2}[\text{SeO}_3]_2$ ($n = 3, 4, 5$) [31–36] und $M_9\text{O}_8\text{Cl}_3[\text{SeO}_3]_4$ [36, 37] sogar überhaupt noch keine formalen Te^{4+} -Analoge. So gehört die Titelverbindung $\text{Nd}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_2$ zu diesen außergewöhnlich selten Selten-Erd-Metall(III)-Oxotellurat(IV)-Verbindungen, die isostrukturell zu den bereits bekannten Oxidhalogenid-Oxoselenaten(IV) $\text{Tb}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{SeO}_3]_2$ [30, 33, 35] und $\text{Gd}_5\text{O}_4\text{Br}_3[\text{SeO}_3]_2$ [34, 35] mit isolierten $[\text{ChO}_3]^{2-}$ -Einheiten kristallisieren. Zusätzlich zu den Halogenid-Anionen sind wie in den formelanalogen Oxidhalogenid-Oxochalkogenaten(IV) als neues Strukturmotiv nun auch „einsame“ Oxid-Anionen in dieser Verbindung enthalten, die nicht an die isolierten Oxotellurat(IV)-Einheiten $[\text{TeO}_3]^{2-}$ gebunden sind.

Experimenteller Teil

Einkristalle des Neodym(III)-Oxidchlorid-Oxotellurats(IV) $\text{Nd}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_2$ sind durch Einsatz äquimolarer Mengen von Neodymsesquioxid (Nd_2O_3 : ChemPur; 99,9 %), Neodymtrichlorid (NdCl_3 : ChemPur; 99,9 %) und Tellurdioxid (TeO_2 : Alfa; 99,9995 %) mit Caesiumchlorid (CsCl : Merck; suprapur) im Überschuss als Flussmittel gemäß



zu erhalten. Dazu wurden die Edukte in eine Kieselglasampulle eingewogen und nach dem Evakuieren und Abschmelzen letzterer für 5 d auf 775 °C im Muffelofen erhitzt. Im Anschluss ließ man zur besseren Kristallisation innerhalb von 36 h recht langsam auf 500 °C abkühlen. Danach wurde der Ofen ausgeschaltet, um das Reaktionsgut auf Raumtemperatur herunterkühlen zu lassen. Nach dem Waschen des Rohprodukts mit demineralisiertem Wasser, um den Überschuss an CsCl und unumgesetztes NdCl_3 zu

Tabelle 1. $\text{Nd}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_2$: Kristallographische Daten und ihre Bestimmung.

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$ (Nr. 12)
Zellparameter ^a [pm bzw. grd]	$a = 1270,61(9)$ $b = 562,70(4)$ $c = 1008,97(8)$ $\beta = 90,784(3)$
Anzahl der Formeleinheiten	$Z = 2$
Berechnete Dichte D_x^a [g cm ⁻³]	5,72
Molvolumen V_m^a [cm ³ mol ⁻¹]	217,19(8)
Messgerät	κ -CCD-Diffraktometer (Fa. Bruker-Nonius)
Strahlung; Wellenlänge λ [pm]	$\text{MoK}\alpha$; 71,07
Messtemperatur T [K]	293(2)
Messbereich	16, 7, 13
($\pm h_{\text{max}}, \pm k_{\text{max}}, \pm l_{\text{max}}$)	
Messgrenze $2\theta_{\text{max}}$ [grd]	56,31
$F(000)$	1070
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	22,2
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentz-Faktoren; Numerische Absorptionskorrektur; Programm X-SHAPE [39]
Beobachtete Reflexe	8617
Symmetrieunabhängige Reflexe	976
R_{int}/R_σ	0,085 / 0,038
Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	971
Strukturbestimmung und -verfeinerung	Programmpaket SHELX-97 [38]
Streufaktoren	International Tables, Vol. C [44]
R_1/R_{int} mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	0,026 / 0,025
wR_2 / Goodness of Fit (GooF)	0,064 / 1,149
Extinktion (g)	0,0032(1)
Restelektronendichte	1,37 / -1,50
($\rho_{\text{max}}/\text{min}$ [e ⁻ 10 ⁻⁶ pm ⁻³])	

^a Einkristalldaten.

entfernen, und anschließender Lufttrocknung waren unter dem Mikroskop relativ große, blassviolette Einkristalle mit plättchenförmigem Habitus zu erkennen. Die Strukturbestimmung erfolgte anhand röntgendiffraktometrischer Einkristalldaten (κ -CCD-Röntgendiffraktometer; Fa. Bruker-Nonius). Die Strukturlösung und -verfeinerung gelang mit dem Programmpaket SHELX [38] über Patterson-Methoden und eine numerische Absorptionskorrektur mit dem Programm X-SHAPE auf der Basis des Programms HABITUS [39]. Die Visualisierung der Struktur motive (Abb. 1–5) erfolgte mit dem Programm DIAMOND [40]. Die Tabellen 1 und 2 enthalten weitere Angaben zur Strukturbestimmung und die Atomkoordinaten.

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), unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-419383 erhalten werden.

Tabelle 2. Atomkoordinaten und Koeffizienten der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter^a (U_{ij} [pm²]) für Nd₅O₄Cl₃[TeO₃]₂.

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Nd1	2a	0	0	0
Nd2	4i	0,29130(3)	0	0,10705(4)
Nd3	4i	0,39645(3)	0	0,76702(4)
Cl1	2d	0	1/2	1/2
Cl2	4i	0,1652(2)	0	0,3524(2)
Te	4i	0,08534(4)	0	0,67221(4)
O1	8j	0,1464(3)	0,2527(8)	0,0580(3)
O2	4i	0,2247(5)	0	0,7216(7)
O3	8j	0,4499(3)	0,2581(8)	0,2064(3)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nd1	63(3)	57(3)	51(3)	0	15(2)	0
Nd2	66(2)	85(2)	77(2)	0	13(1)	0
Nd3	59(2)	75(2)	65(2)	0	15(1)	0
Cl1	404(18)	220(14)	119(12)	0	83(12)	0
Cl2	276(11)	370(12)	100(8)	0	34(8)	0
Te	68(2)	99(3)	44(2)	0	13(2)	0
O1	86(17)	141(20)	75(17)	12(12)	15(14)	−14(13)
O2	131(27)	781(68)	384(41)	0	−42(26)	0
O3	179(18)	149(18)	45(15)	3(15)	7(12)	−5(15)

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

Ergebnisse und Diskussion

Das Neodym(III)-Oxidchlorid-Oxotellurat(IV) Nd₅O₄Cl₃[TeO₃]₂ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12) mit $a = 1270,61(9)$, $b = 562,70(4)$, $c = 1008,97(8)$ pm, $\beta = 90,784(3)^\circ$ und $Z = 2$. Die Tabellen 1–5 enthalten weitere Einzelheiten zur Strukturlösung und -verfeinerung sowie die Lagereparameter, die Auslenkungsparameter, die Motive der gegenseitigen Zuordnung [41] der beteiligten Atome und einen Vergleich der molaren Volumina der zu Nd₅O₄Cl₃[TeO₃]₂ isotypen Strukturen. Nd₅O₄Cl₃[TeO₃]₂ ist demnach isostrukturell zu den bereits bekannten Oxidchlorid- bzw. Oxidbromid-Oxosele-naten(IV) $M_5O_4X_3[SeO_3]_2$ ($M = Gd$, $X = Br$; $M = Tb$, $X = Cl$) [30–35].

In der Struktur liegen drei kristallographisch unterschiedliche Nd³⁺-Kationen (Nd1–Nd3, vgl. Tabelle 2) vor, von denen das (Nd1)³⁺-Kation die Koordinationszahl acht und eine rein oxidische Koordinationssphäre in Form eines quadratischen Prismas aufweist (Abb. 1, oben). Die Abstände im Koordinationspolyeder betragen $d(Nd1-O1) = 240,7$ pm (4×) und $d(Nd1-O3) = 257,5$ pm (4×) mit den zugehörigen δ -ECoN-Werten 1,16 (4×) für den Nd1–O1- und 0,75 (4×) für den Nd1–O3-Kontakt bei ECoN(Nd1) = 7,64 (nach Hoppe: ECoN \equiv Effective Coordination

Tabelle 3. Ausgewählte interatomare Abstände (d [pm]) mit δ -ECoN-Werten (in eckigen Klammern dahinter) und Winkel (\angle [grd]) in Nd₅O₄Cl₃[TeO₃]₂.

Nd1–O1	240,7(4)	[1,16]	(4×)
–O3	257,5(4)	[0,75]	(4×)
Nd2–O1	231,8(4)	[1,21]	(2×)
–O1'	237,3(4)	[1,07]	(2×)
–O3	266,8(4)	[0,41]	(2×)
–Cl2	296,7(2)	[0,63]	(1×)
Nd3–O2	222,4(6)	[1,35]	(1×)
–O1	231,9(4)	[1,11]	(2×)
–O3	244,5(4)	[0,79]	(2×)
–Cl1	301,4(4)	[0,46]	(1×)
–Cl2	315,5(9)	[0,26]	(2×)
Te–O2	183,3(6)	[1,11]	(1×)
–O3	188,9(4)	[0,93]	(2×)
Te–(O2, O3, O3')	102,0(2)		
Cl1–Nd3	301,4(4)	[1,01]	(2×)
Cl2–Nd2	296,7(2)	[1,23]	(1×)
–Nd3	315,5(9)	[0,86]	(2×)
–Te	319,0(4)	[0,01]	(1×)
O1–Nd2	231,8(4)	[1,08]	(1×)
–Nd3	231,9(4)	[1,08]	(1×)
–Nd2'	237,3(4)	[0,94]	(1×)
–Nd1	240,7(4)	[0,86]	(1×)
O3–Te–O3'	(1×) 92,2(2)	Nd2–O1–Nd2'	(1×) 103,8(1)
O2–Te–O3	(2×) 93,5(2)	Nd2–O1–Nd3	(1×) 105,8(2)
Nd3–Cl1–Nd3	(1×) 180,0(1)	Nd2'–O1–Nd1	(1×) 106,9(2)
Nd2–Cl2–Nd3	(2×) 79,4(4)	Nd3–O1–Nd1	(1×) 110,6(1)
Nd3–Cl2–Nd3'	(1×) 126,2(7)	Nd3–O1–Nd2'	(1×) 113,0(1)
		Nd2–O1–Nd1	(1×) 116,8(1)

Tabelle 4. Motive der gegenseitigen Zuordnung für Nd₅O₄Cl₃[TeO₃]₂.

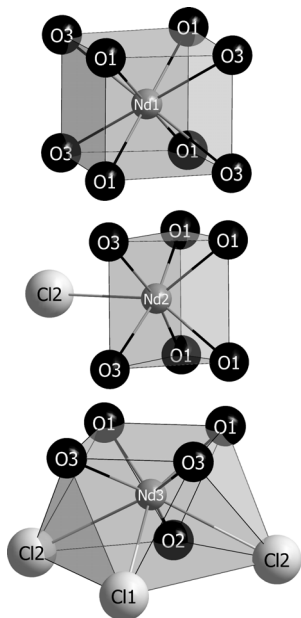
	Cl1	Cl2	O1	O2	O3	CN
Nd1	0/0	0/0	4/1	0/0	4/1	8
Nd2	0/0	1/1	4/2	0/0	2/1	7
Nd3	1/2	2/2	2/1	1/1	2/1	8
Te	0/0	1 ^a /1 ^b	0/0	1/1	2/1	3 + 1 ^a
CN	2	3 + 1 ^b	4	2	4	

^a δ -ECoN = 0,01 bzw. ^b δ -ECoN = 0,06 (entsprechend einer sehr schwachen Wechselwirkung).

Number [42] mit Individualbeitrag δ). (Nd2)³⁺ ist trigonal prismatisch von sechs Oxid-Anionen umgeben, wobei eine Rechtecksfläche des trigonalen Prismas durch ein Chlorid-Anion überkappt wird (Abb. 1, Mitte). Somit ergibt sich für (Nd2)³⁺ eine Koordinationszahl von sieben mit den Abständen $d(Nd2-O1) = 231,8$ pm (2×), $d(Nd2-O1') = 237,3$ pm (2×), $d(Nd2-O3) = 266,8$ pm (2×) und $d(Nd2-Cl2) = 296,8$ pm. Die zugehörigen ECoN-Beiträge ergeben sich bei ECoN(Nd2) = 6,02 zu δ -ECoN(Nd2–O1) = 1,21 (2×), δ -ECoN(Nd2–O1') = 1,07 (2×), δ -ECoN(Nd2–O3) = 0,41 (2×) und δ -ECoN(Nd2–Cl2) = 0,63. Fünf Oxid- und drei Chlorid-Anionen bilden ein quadratisches Antiprisma um (Nd3)³⁺ (Abb. 1, unten;

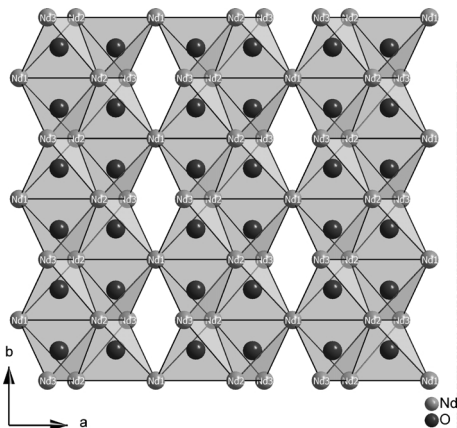
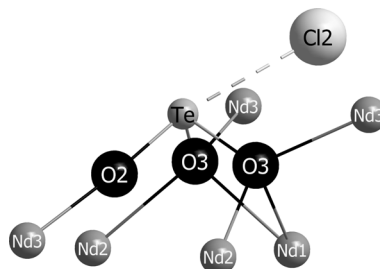
Tabelle 5. Gitterkonstanten und molare Volumina der drei isotypen Verbindungen $\text{Tb}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{SeO}_3]_2$, $\text{Gd}_5\text{O}_4\text{Br}_3[\text{SeO}_3]_2$ und $\text{Nd}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_2$.

Verbindung	<i>a</i> [pm]	<i>b</i> [pm]	<i>c</i> [pm]	β [grd]	V_m [cm ³ mol ⁻¹]
$\text{Tb}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{SeO}_3]_2$	1229,13(9)	546,17(4)	978,79(7)	90,485(3)	197,84(8)
$\text{Gd}_5\text{O}_4\text{Br}_3[\text{SeO}_3]_2$	1243,70(9)	549,91(4)	1005,28(8)	91,969(3)	206,91(8)
$\text{Nd}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_2$	1270,61(9)	562,70(4)	1008,97(8)	90,784(3)	217,19(8)

Abb. 1. Anionische Umgebung der Nd^{3+} -Kationen in $\text{Nd}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_2$: $[(\text{Nd}1)\text{O}_8]^{13-}$ (quadratisches Prisma, oben), $[(\text{Nd}2)\text{O}_6\text{Cl}]^{10-}$ (überkapptes trigonales Prisma, Mitte), $[(\text{Nd}3)\text{O}_5\text{Cl}_2]^{10-}$ (quadratisches Antiprisma, unten).

$\text{ECoN}(\text{Nd}3) = 6,12$ mit $d(\text{Nd}3-\text{Cl}1) = 301,4$ pm ($\delta\text{-ECoN}(\text{Nd}3-\text{Cl}1) = 0,46$), $d(\text{Nd}3-\text{Cl}2) = 315,5$ pm, $2 \times (\delta\text{-ECoN}(\text{Nd}3-\text{Cl}2) = 0,26, 2 \times)$, $d(\text{Nd}3-\text{O}2) = 222,4$ pm ($\delta\text{-ECoN}(\text{Nd}3-\text{O}2) = 1,35$), $d(\text{Nd}3-\text{O}1) = 231,8$ pm, $2 \times (\delta\text{-ECoN}(\text{Nd}3-\text{O}1) = 1,11, 2 \times)$ und $d(\text{Nd}3-\text{O}3) = 244,5$ pm, $2 \times (\delta\text{-ECoN}(\text{Nd}3-\text{O}3) = 0,79, 2 \times)$ (vgl. Tabelle 3). Mit Vergleichsdaten für die binären Verbindungen NdCl_3 (UCI₃-Typ: $d(\text{Nd}-\text{Cl}) = 287\text{--}292$ pm) und Nd_2O_3 (A-Typ: $d(\text{Nd}-\text{O}) = 230\text{--}266$ pm) stimmen die leicht erhöhten Werte gut überein.

Zusammen mit den $(\text{O}1)^{2-}$ -Anionen bilden alle Nd^{3+} -Kationen $[\text{ONd}_4]^{10+}$ -Tetraeder, die über gemeinsame Ecken und Kanten zu ${}^2\{[\text{O}_4\text{Nd}_5]^{7+}\}$ -Schichten parallel zu (001) verknüpft sind (Abb. 2). Dazu werden die $[\text{ONd}_4]^{10+}$ -Tetraeder zunächst über $\text{Nd}1\cdots\text{Nd}2$ - und $\text{Nd}2\cdots\text{Nd}3$ -Kanten zu ${}^1\{[\text{ONd}_2]^{4+}\}$ -Strängen in Richtung [010] *trans*-

Abb. 2. Unendliche Schicht aus $[\text{ONd}_4]^{10+}$ -Tetraedern in $\text{Nd}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_2$: Grundbaustein ist ein Strang ${}^1\{[\text{ONd}_2]^{4+}\}$ aus *trans*-kantenverknüpften $[\text{ONd}_4]^{10+}$ -Tetraedern, der durch weitere Kantenverknüpfung zur Doppelkette ${}^1\{[\text{O}_2\text{Nd}_3]^{5+}\}$ entlang [010] kondensiert ist. Über Eckenverknüpfung *via* $\text{Nd}1$ bilden die Tetraederdoppelketten schließlich eine Schicht ${}^2\{[\text{O}_4\text{Nd}_5]^{7+}\}$ parallel zur (001)-Ebene aus.Abb. 3. Isolierte Oxotellurat(IV)-Einheit $[\text{TeO}_3]^{2-}$ in $\text{Nd}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_2$: Aus einem $(\text{O}2)^{2-}$ - und zwei $(\text{O}3)^{2-}$ -Anionen bildet sich ein ψ^1 -Tetraeder um Te^{4+} aus; zudem besteht ein schwacher Sekundärkontakt zu einem $(\text{Cl}2)^{2-}$ -Anion.

kantenverknüpft, die selbst wiederum über gemeinsame $\text{Nd}2\cdots\text{Nd}2$ -Kanten entlang [001] zu Tetraeder-Doppelketten ${}^1\{[\text{O}_2\text{Nd}_3]^{5+}\}$ zusammen-treten. Schließlich erfolgt über geteilte $\text{Nd}1$ -Ecken deren Kondensation zu ${}^2\{[\text{O}_4\text{Nd}_5]^{7+}\}$ -Schichten. An die Oxid-Anionen $(\text{O}2)^{2-}$ und $(\text{O}3)^{2-}$, die nicht zu den Tetraederschichten ${}^2\{[\text{O}_4\text{Nd}_5]^{7+}\}$ gehören,

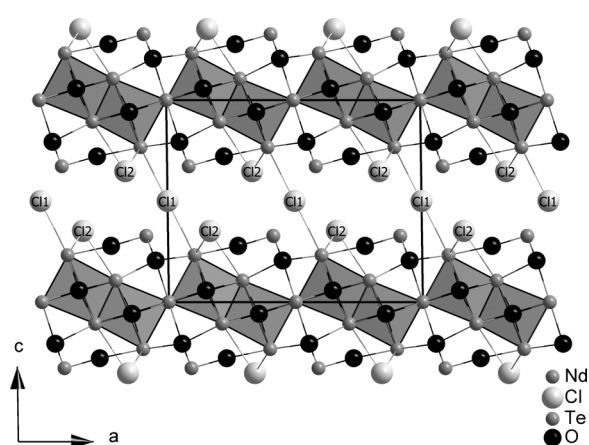


Abb. 4. Gesamte Kristallstruktur von Nd₅O₄Cl₃[TeO₃]₂: Gut zu erkennen sind die zweidimensional unendlichen $\infty\{[O_4Nd_5]^{7+}\}$ -Tetraederschichten parallel zur (001)-Ebene, die über (Cl1)[−]-Anionen zur dreidimensionalen Struktur verknüpft werden. Oberhalb und unterhalb der Schichten kommen alternierend die ψ^1 -tetraedrischen Oxotellurat(IV)-Einheiten [TeO₃]^{2−} und die (Cl2)[−]-Anionen zu liegen.

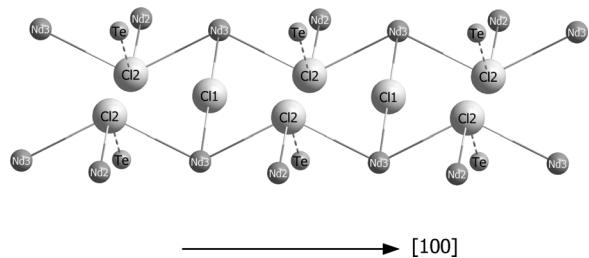


Abb. 5. Die $\infty\{[O_4Nd_5]^{7+}\}$ -Schichten werden über Nd3–Cl1–Nd3-Brücken zur dreidimensionalen Kristallstruktur von Nd₅O₄Cl₃[TeO₃]₂ verknüpft. (Cl2)[−] liegt ober- bzw. unterhalb der Schichten und ist an (Nd2)³⁺ und (Nd3)³⁺ gebunden; zudem bestehen sehr schwache Wechselwirkungen zu jedem Te⁴⁺-Kation (gestrichelte Cl2...Te-Kernverbindungslien).

sind die Te⁴⁺-Kationen gebunden, die mit diesen Sauerstoffatomen isolierte ψ^1 -Tetraeder [TeO₃]^{2−}, also typische Dreieckspyramiden mit einem stereochemisch aktiven, *nicht*-bindenden Elektronenpaar, mit den Bindungslängen $d(\text{Te}–\text{O}2) = 183,3$ pm ($\delta\text{-ECoN}(\text{Te}–\text{O}2) = 1,11$) und $d(\text{Te}–\text{O}3) = 188,9$ pm ($\delta\text{-ECoN}(\text{Te}–\text{O}3) = 0,93, 2\times$) ausbilden. Der Abstand des Te⁴⁺-Zentralkations von der Sauerstoff-Ebene [Te... (O2,O3,O3')] beträgt 102 pm, und als Bindungswinkel werden Werte von $\angle(\text{O}2–\text{Te}–\text{O}3) = 93,5^\circ (2\times)$ und $\angle(\text{O}3–\text{Te}–\text{O}3') = 92,2^\circ$ angetroffen (Abb. 3 und Tabelle 3). Das freie Elektronenpaar („lone pair“) des [TeO₃]^{2−}- ψ^1 -Tetraeders ragt jeweils in den Freiraum

zwischen zwei unendlichen $\infty\{[O_4Nd_5]^{7+}\}$ -Schichten (Abb. 4).

Die Struktur enthält zudem zwei kristallographisch unabhängige Chlorid-Anionen. (Cl1)[−] verbindet zwei $\infty\{[O_4Nd_5]^{7+}\}$ -Schichten über eine Nd3–Cl1–Nd3-Brücke ($\angle(\text{Nd}3–\text{Cl}1–\text{Nd}3) = 180,0^\circ$, $d(\text{Cl}1–\text{Nd}3) = 301,4$ pm ($2\times$) mit $\delta\text{-ECoN}(\text{Cl}1–\text{Nd}3) = 1,01, 2\times$) in Richtung [001] (Abb. 4 und 5). Oberhalb und unterhalb der $\infty\{[O_4Nd_5]^{7+}\}$ -Schichten kommen die (Cl2)[−]-Anionen zu liegen, die mit den Te⁴⁺-Kationen der [TeO₃]^{2−}-Einheiten in Richtung [100] alternieren (Abb. 4). Jedes (Cl2)[−]-Anion ist an ein (Nd2)³⁺- und zwei (Nd3)³⁺-Kationen gebunden (Abb. 4 und 5; $d(\text{Cl}2–\text{Nd}2) = 296,8$ pm mit $\delta\text{-ECoN}(\text{Cl}2–\text{Nd}2) = 1,23$, $d(\text{Cl}2–\text{Nd}3) = 315,5$ pm ($2\times$) mit $\delta\text{-ECoN}(\text{Cl}2–\text{Nd}3) = 0,86 (2\times)$, $\angle(\text{Nd}2–\text{Cl}2–\text{Nd}3) = 79,4^\circ (2\times)$, $\angle(\text{Nd}3–\text{Cl}2–\text{Nd}3') = 126,2^\circ$).

Es besteht außerdem noch eine sehr schwache Wechselwirkung zu jedem Te⁴⁺-Kation einer isolierten [TeO₃]^{2−}-Einheit ($d(\text{Cl}2\cdots\text{Te}) = 319,0$ pm mit $\delta\text{-ECoN}(\text{Cl}2\cdots\text{Te}) = 0,06$), die im Vergleich zu den isotypen Oxoselenat(IV)-Derivaten sicher auf die gegenüber Se⁴⁺ ($r_i = 50$ pm [43]) gestiegene Größe der Te⁴⁺-Kationen ($r_i = 97$ pm [43]) zurückzuführen ist. Solche zusätzlichen Wechselwirkungen von Cl[−] mit isolierten Oxoselenat(IV)-Einheiten [SeO₃]^{2−} ($d(\text{Se}–\text{O}) = 166–174$ pm in Tb₅O₄Cl₃[SeO₃]₂ und Gd₅O₄Br₃[SeO₃]₂) bestehen in den analogen Strukturen der Lanthanoid(III)-Oxidhalogenid-Oxoselenate(IV) dagegen wohl nicht ($d(\text{Cl}2\cdots\text{Se}) = 322,8$ pm [34], $d(\text{Br}2\cdots\text{Se}) = 334,2$ pm [35]).

Ein Vergleich der molaren Volumina V_m der drei isotypen Verbindungen Tb₅O₄Cl₃[SeO₃]₂, Gd₅O₄Br₃[SeO₃]₂ und Nd₅O₄Cl₃[TeO₃]₂ (Tabelle 5) zeigt klar die Wirkung des Austauschs von Cl[−]- gegen Br[−]-Anionen sowie von Oxoselenat(IV)- gegen Oxotellurat(IV)-Einheiten auf das Volumen der Elementarzellen. Br[−] hat im Vergleich zu Cl[−] einen merklich größeren Ionenradius, und dementsprechend findet beim Austausch von Cl[−] ($r_i = 181$ pm [43]) in Tb₅O₄Cl₃[SeO₃]₂ gegen Br[−] ($r_i = 196$ pm [43]) in Gd₅O₄Br₃[SeO₃]₂ ein molarer Volumenzuwachs von $8,26\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ (Tabelle 5) statt. Die Elementarzelle dehnt sich dabei vor allem in Richtung [100] und [001] aus, da hier die Halogenid-Anionen in dichter Folge zu liegen kommen (Abb. 4). Einen noch stärkeren Einfluss auf die Zunahme des Molvolumens bewirkt der Austausch von [SeO₃]^{2−}

($r_1(\text{Se}^{4+}) = 50 \text{ pm}$ [43]) gegen $[\text{TeO}_3]^{2-}$ ($r_1(\text{Te}^{4+}) = 97 \text{ pm}$ [43]). Da diese komplexen Einheiten wie die Halogenid-Anionen ebenfalls oberhalb und unterhalb der $\infty\{[\text{O}_4\text{Nd}_5]^{7+}\}$ -Schichten angeordnet sind, erfährt die Elementarzelle wiederum ihre Hauptausdehnung in die Vorzugsrichtungen [100] und [001], wobei das Molvolumen von $\text{Nd}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_2$ im Vergleich zu $\text{Gd}_5\text{O}_4\text{Br}_3[\text{SeO}_3]_2$ um $\Delta V_m = 10,28 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (Tabelle 5) anwächst. Beim Übergang von $\text{Tb}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{SeO}_3]_2$ zu $\text{Nd}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_2$ findet sogar eine molare Volumenzunahme von $\Delta V_m = 18,54 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ statt, die fast ausschließlich auf den Ersatz von Oxoselenat(IV)- ($[\text{SeO}_3]^{2-}$) gegen Oxotellurat(IV)-Einheiten ($[\text{TeO}_3]^{2-}$) zurückzuführen ist. Ein Teil der molaren Volumenzunahme muss natürlich auch mit der veränderten Größe des entsprechenden Lanthanoid(III)-Kations in den drei Kristallstrukturen erklärt werden, da auf Grund der Lanthanoidenkontraktion Tb^{3+} - ($r_1 = 104 \text{ pm}$ [43]) kleiner als Gd^{3+} - ($r_1 =$

105 pm [43]) ist, und diese beiden wiederum deutlich kleiner als Nd^{3+} -Kationen ($r_1 = 111 \text{ pm}$ [43]) sind. Die entsprechende Volumenzunahme tritt dann allerdings überwiegend in der (001)-Ebene auf, innerhalb der die $\infty\{[\text{O}_4\text{Nd}_5]^{7+}\}$ -Schichten verlaufen, und demzufolge ist auch eine Ausdehnung der Elementarzelle in Richtung [010] zu beobachten (Tabelle 5), die beim Austausch von Tb^{3+} in $\text{Tb}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{SeO}_3]_2$ gegen Gd^{3+} in $\text{Gd}_5\text{O}_4\text{Br}_3[\text{SeO}_3]_2$ mit $\Delta b = 3,74 \text{ pm}$ eher gering, beim Austausch von Gd^{3+} in $\text{Gd}_5\text{O}_4\text{Br}_3[\text{SeO}_3]_2$ gegen Nd^{3+} in $\text{Nd}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_2$ mit $\Delta b = 12,79 \text{ pm}$ aber recht deutlich ausfällt.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Bonn), dem Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt/Main) und dem Land Baden-Württemberg (Stuttgart) danken wir für die finanzielle Unterstützung sowie Frau Dr. Sabine Strobel für die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten.

-
- [1] M. S. Wickleder, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2011.
 - [2] S. F. Meier, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart **2002**; P. Höss, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart **2009**.
 - [3] P. Höss, S. Zitzer, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
 - [4] S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2002**, Suppl. 19, 113.
 - [5] S. F. Meier, P. Höss, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, im Druck.
 - [6] P. Höss, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2047.
 - [7] P. Höss, S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
 - [8] A. Castro, R. Enjalbert, D. Lloyd, I. Rasines, J. Galy, *J. Solid State Chem.* **1990**, 85, 100.
 - [9] S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Naturforsch.* **2004**, 59b, 881.
 - [10] F. A. Weber, S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2225.
 - [11] P. Höss, A. Osvet, F. Meister, M. Batentschuk, A. Winnacker, Th. Schleid, *J. Solid State Chem.* **2008**, 181, 2783.
 - [12] P. Höss, S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2004**, Suppl. 21, 162.
 - [13] P. Höss, G. Starkulla, Th. Schleid, *Acta Crystallogr.* **2005**, E61, i113.
 - [14] S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Naturforsch.* **2005**, 60b, 720.
 - [15] F. A. Weber, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2000**, Suppl. 17, 136.
 - [16] P. Höss, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1391.
 - [17] P. Höss, S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2005**, Suppl. 22, 153.
 - [18] S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1759.
 - [19] P. Höss, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2006**, Suppl. 24, 173.
 - [20] S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1575.
 - [21] P. Höss, M. Jegelka, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2148.
 - [22] C. Delage, A. Carpy, A. H'Naifi, M. Goursolle, *Acta Crystallogr.* **1986**, C42, 1475.
 - [23] S. F. Meier, F. A. Weber, R. J. Gläser, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2448.
 - [24] M. S. Wickleder, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57b, 1414; *Acta Crystallogr.* **2003**, E59, i31.
 - [25] C. Lipp, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1429.
 - [26] C. Lipp, Th. Schleid, *Z. Naturforsch.* **2008**, 63b, 229.
 - [27] S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 526.
 - [28] F. A. Weber, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **1999**, Suppl. 16, 67; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1285.
 - [29] J. Wontcheu, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1941.
 - [30] J. Wontcheu, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart **2004**.
 - [31] Th. Schleid, J. Wontcheu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 309.

- [32] J. Wontcheu, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2002**, *Suppl.* **19**, 138.
- [33] J. Wontcheu, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2004**, *Suppl.* **21**, 188.
- [34] J. Wontcheu, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, **628**, 2215.
- [35] D.-H. Kang, J. Wontcheu, Th. Schleid, *Solid State Sci.* **2009**, **11**, 299.
- [36] Th. Schleid, J. Wontcheu, *J. Alloys Compds.* **2006**, **418**, 45.
- [37] J. Wontcheu, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2003**, *Suppl.* **20**, 158.
- [38] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Program Package for Solution and Refinement of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data, Universität Göttingen (Göttingen) Germany **1997**.
- [39] W. Herrendorf, H. Bärnighausen, HABITUS, Program for the Optimization of the Crystal Shape for the Numerical Absorption Correction, Universität Karlsruhe, Karlsruhe **1993**, Universität Gießen, Gießen **1996**; enthalten in X-SHAPE (Version 1.06), Program for Absorption Correction, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt **1999**.
- [40] K. Brandenburg, DIAMOND, Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact - K. Brandenburg & H. Putz GbR, Bonn **1999**.
- [41] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, **78**, 52; *ibid.* **1970**, **82**, 7; *ibid.* **1980**, **92**, 106; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1966**, **5**, 95; *ibid.* **1970**, **9**, 25; *ibid.* **1980**, **19**, 110; R. Hübenthal, M. Serafin, R. Hoppe, MAPLE (Version 4.0), Programm zur Berechnung von Abständen, Winkeln, Effektiven Koordinationszahlen, Koordinationsphären und Gitterenergien, Universität Gießen, Gießen **1995**.
- [42] R. Hoppe, *Izvj. Jugoslav. Centr. Krist.* **1973**, **8**, 21; R. Hoppe, *Z. Kristallogr.* **1979**, **150**, 23.
- [43] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, **A32**, 751.
- [44] Th. Hahn, A. J. C. Wilson (Hrsg.), *International Tables for Crystallography*, Vol. C, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London **1992**.