

# 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  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  with  $\text{NdCl}_3$  and  $\text{TeO}_2$  in equimolar ratios in evacuated silica ampoules within five days at 775 °C with an excess of  $\text{CsCl}$  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,  $\beta = 90.784(3)$ ° 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  $\text{Nd}^{3+}$  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  $\text{Nd}^{3+}$  cations as  $[\text{ONd}_4]^{10+}$  units. These tetrahedra share common edges and vertices to generate two-dimensional infinite layers of the composition  $\text{Nd}_3[\text{O}_4\text{Nd}_3]^{7+}$ , 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  $\text{Te}^{4+}$  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  $\text{Te}^{4+}$  cations, which are bonded to one  $(\text{O}2)^{2-}$  and two  $(\text{O}3)^{2-}$  anions to form  $\text{Te}^{4+}$ -tetrahedra  $[\text{TeO}_3]^{2-}$  with a non-binding, stereochemically active electron pair (“lone pair”) pointing into the free space between the chloride-decorated  $\text{Nd}_3[\text{O}_4\text{Nd}_3]^{7+}$  layers.

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

## Einleitung

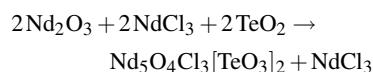
Oxoselenate(IV) und Oxotellurate(IV) der dreierwürtigen Selten-Erd-Elemente werden schon seit längerer Zeit ausgiebig erforscht. Dennoch gibt es nur wenige Beispiele für Isotypie von Kristallstrukturen, in denen formal  $[\text{SeO}_3]^{2-}$ - und  $[\text{TeO}_3]^{2-}$ -Anionen enthalten sind. Häufig 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 unterschiedliche Größe der Chalkogen-Kationen zu suchen. Das viel größere  $\text{Te}^{4+}$ -Kation vermag es, ganz im Gegensatz

zum  $\text{Se}^{4+}$ -Homologen, starke Sekundärkontakte zu benachbarten  $[\text{TeO}_3]^{2-}$ -Anionen auszubilden, wie z. B. in den reinen Oxotelluraten(IV) der Formletypen  $M_2\text{Te}_3\text{O}_9$  ( $M = \text{Nd, Dy, Tm, Lu}$ ) [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  $\text{Ce}^{4+}$ -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  $P4_2/ncm$  mit einer „lone-pair“-Kanalstruktur kristallisieren, eine Gerüststruktur vom *Pyrochlor*-Typ vorliegen soll. Bei den Oxidhalogenid-Oxochalkogenaten(IV) existieren für die zahlreichen  $\text{Se}^{4+}$ -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  $\text{Te}^{4+}$ -Analoga. So gehört die Titelverbindung  $\text{Nd}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_2$  zu diesen außergewöhnlich raren 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 ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ : ChemPur; 99,9 %), Neodymtrichlorid ( $\text{NdCl}_3$ : ChemPur; 99,9 %) und Tellurdioxid ( $\text{TeO}_2$ : Alfa; 99,9995 %) mit Caesiumchlorid ( $\text{CsCl}$ : Merck; suprapur) im Überschuss als Flussmittel gemäß



zu erhalten. Dazu wurden die Edukte in eine Kieselglasamtpulle 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 herunterzukühlen zu lassen. Nach dem Waschen des Rohprodukts mit demineralisiertem Wasser, um den Überschuss an  $\text{CsCl}$  und unumgesetztes  $\text{NdCl}_3$  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 <sup>a</sup> [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 <sup>-3</sup> ]	5,72
Molvolumen $V_m^a$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	217,19(8)
Messgerät	$\kappa$ -CCD-Diffraktometer (Fa. Bruker-Nonius)
Strahlung; Wellenlänge $\lambda$ [pm]	$\text{Mo}K_{\alpha}$ ; 71,07
Messtemperatur T [K]	293(2)
Messbereich	16, 7, 13 ( $\pm h_{\max}, \pm k_{\max}, \pm l_{\max}$ )
Messgrenze $2\theta_{\max}$ [grd]	56,31
$F(000)$	1070
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	22,2
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations- und Lorentz-Faktoren; Numerische Absorptionskorrektur: Programm X-SHAPE [39]
Beobachtete Reflexe	8617
Symmetrieunabhängige Reflexe	976
$R_{\text{int}}/R_{\sigma}$	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]
$R_1/R_1$ 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)
Restelektromendichte	1,37 / -1,50 ( $\rho_{\text{max/min}} [\text{e}^{-} \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}]$ )

<sup>a</sup> Einkristalldaten.

entfernen, und anschließender Lufttrocknung waren unter dem Mikroskop relativ große, blassviolette Einkristalle mit plättchenförmigem Habitus zu erkennen. Die Strukturbestimmung erfolgte anhand röntgendiffraktometrischer Einkristalldaten ( $\kappa$ -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 Strukturmotive (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](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<sup>a</sup> ( $U_{ij}$  [ $\text{pm}^2$ ]) für  $\text{Nd}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_2$ .

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

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

## Ergebnisse und Diskussion

Das Neodym(III)-Oxidchlorid-Oxotellurat(IV)  $\text{Nd}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_2$  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 Lageparameter, die Auslenkungsparameter, die Motive der gegenseitigen Zuordnung [41] der beteiligten Atome und einen Vergleich der molaren Volumina der zu  $\text{Nd}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_2$  isotypen Strukturen.  $\text{Nd}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_2$  ist demnach isostrukturell zu den bereits bekannten Oxidchlorid- bzw. Oxidbromid-Oxosele-naten(IV)  $M_5\text{O}_4X_3[\text{SeO}_3]_2$  ( $M = \text{Gd}, X = \text{Br}$ ;  $M = \text{Tb}, X = \text{Cl}$ ) [30–35].

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

Tabelle 3. Ausgewählte interatomare Abstände ( $d$  [pm]) mit  $\delta$ -ECoN-Werten (in eckigen Klammern dahinter) und Winkel ( $\angle$  [grd]) in  $\text{Nd}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_2$ .

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  $\text{Nd}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_2$ .

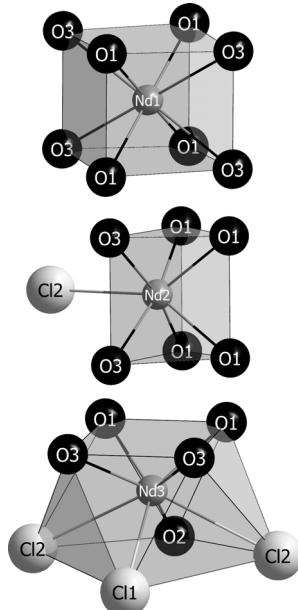
	Cl1	Cl2	O1	O2	O3	CN
Nd1	0/0	0/0	4/1	0/0	4/1	8
Nd2	0/0	1/1	4/2	0/0	2/1	7
Nd3	1/2	2/2	2/1	1/1	2/1	8
Te	0/0	1 <sup>a</sup> / 1 <sup>b</sup>	0/0	1/1	2/1	3 + 1 <sup>a</sup>
CN	2	3 + 1 <sup>b</sup>	4	2	4	

<sup>a</sup>  $\delta$ -ECoN = 0,01 bzw. <sup>b</sup>  $\delta$ -ECoN = 0,06 (entsprechend einer sehr schwachen Wechselwirkung).

Number [42] mit Individualbeitrag  $\delta$ ).  $(\text{Nd}2)^{3+}$  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  $(\text{Nd}2)^{3+}$  eine Koordinationszahl von sieben mit den Abständen  $d(\text{Nd}2-\text{O}1) = 231,8$  pm ( $2\times$ ),  $d(\text{Nd}2-\text{O}1') = 237,3$  pm ( $2\times$ ),  $d(\text{Nd}2-\text{O}3) = 266,8$  pm ( $2\times$ ) und  $d(\text{Nd}2-\text{Cl}2) = 296,8$  pm. Die zugehörigen ECoN-Beiträge ergeben sich bei ECoN(Nd2) = 6,02 zu  $\delta$ -ECoN(Nd2–O1) = 1,21 ( $2\times$ ),  $\delta$ -ECoN(Nd2–O1') = 1,07 ( $2\times$ ),  $\delta$ -ECoN(Nd2–O3) = 0,41 ( $2\times$ ) und  $\delta$ -ECoN(Nd2–Cl2) = 0,63. Fünf Oxid- und drei Chlorid-Anionen bilden ein quadratisches Antiprisma um  $(\text{Nd}3)^{3+}$  (Abb. 1, unten;

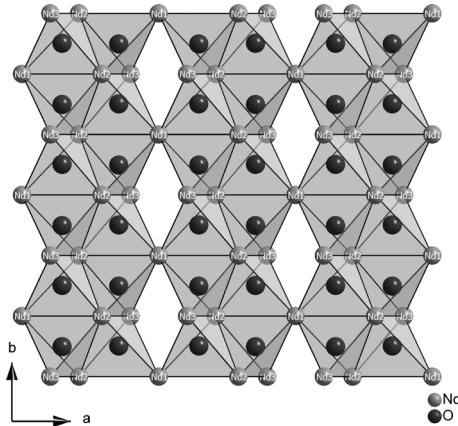
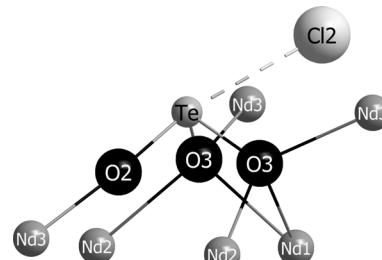
Tabelle 5. Gitterkonstanten und molare Volumina der drei isotypen Verbindungen  $\text{Tb}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{SeO}_3]_2$ ,  $\text{Gd}_5\text{O}_4\text{Br}_3[\text{SeO}_3]_2$  und  $\text{Nd}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_2$ .

Verbindung	$a$ [pm]	$b$ [pm]	$c$ [pm]	$\beta$ [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  $\text{Nd}^{3+}$ -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),  $[(\text{Nd}3)\text{O}_5\text{Cl}_3]^{10-}$  (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  $\text{NdCl}_3$  (UCl<sub>3</sub>-Typ:  $d(\text{Nd}-\text{Cl}) = 287-292$  pm) und  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (A-Typ:  $d(\text{Nd}-\text{O}) = 230-266$  pm) stimmen die leicht erhöhten Werte gut überein.

Zusammen mit den  $(\text{O}1)^{2-}$ -Anionen bilden alle  $\text{Nd}^{3+}$ -Kationen  $[\text{ONd}_4]^{10+}$ -Tetraeder, die über gemeinsame Ecken und Kanten zu  $\mathcal{2}\{[\text{O}_4\text{Nd}_5]^{7+}\}$ -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  $\mathcal{1}\{[\text{ONd}_2]^{4+}\}$ -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  $\mathcal{1}\{[\text{ONd}_2]^{4+}\}$  aus *trans*-kantenverknüpften  $[\text{ONd}_4]^{10+}$ -Tetraedern, der durch weitere Kantenverknüpfung zur Doppelkette  $\mathcal{1}\{[\text{O}_2\text{Nd}_3]^{5+}\}$  entlang [010] kondensiert ist. Über Eckenverknüpfung *via* Nd1 bilden die Tetraederdoppelketten schließlich eine Schicht  $\mathcal{2}\{[\text{O}_4\text{Nd}_5]^{7+}\}$  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  $w^1$ -Tetraeder um  $\text{Te}^{4+}$  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  $\mathcal{1}\{[\text{O}_2\text{Nd}_3]^{5+}\}$  zusammentreten. Schließlich erfolgt über geteilte Nd1-Ecken deren Kondensation zu  $\mathcal{2}\{[\text{O}_4\text{Nd}_5]^{7+}\}$ -Schichten. An die Oxid-Anionen  $(\text{O}2)^{2-}$  und  $(\text{O}3)^{2-}$ , die nicht zu den Tetraederschichten  $\mathcal{2}\{[\text{O}_4\text{Nd}_5]^{7+}\}$  gehören,

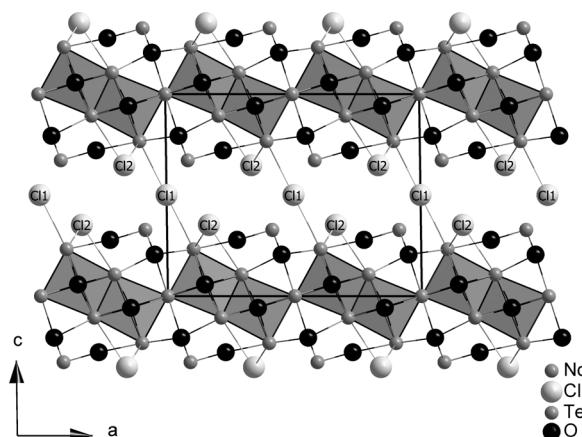


Abb. 4. Gesamte Kristallstruktur von  $\text{Nd}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_2$ : Gut zu erkennen sind die zweidimensional unendlichen  $\mathcal{Z}\{[\text{O}_4\text{Nd}_5]^{7+}\}$ -Tetraederschichten parallel zur (001)-Ebene, die über  $(\text{Cl}1)^-$ -Anionen zur dreidimensionalen Struktur verknüpft werden. Oberhalb und unterhalb der Schichten kommen alternierend die  $\psi^1$ -tetraedrischen Oxotellurat(IV)-Einheiten  $[\text{TeO}_3]^{2-}$  und die  $(\text{Cl}2)^-$ -Anionen zu liegen.

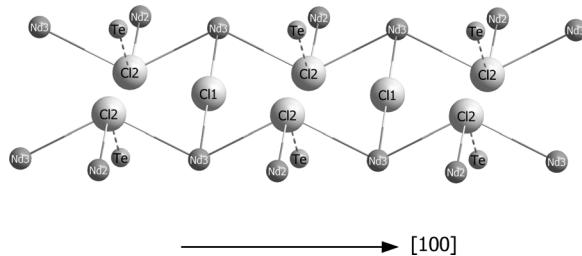


Abb. 5. Die  $\mathcal{Z}\{[\text{O}_4\text{Nd}_5]^{7+}\}$ -Schichten werden über  $\text{Nd}_3\text{-Cl}_1\text{-Nd}_3$ -Brücken zur dreidimensionalen Kristallstruktur von  $\text{Nd}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_2$  verknüpft.  $(\text{Cl}2)^-$  liegt ober- bzw. unterhalb der Schichten und ist an  $(\text{Nd}2)^{3+}$  und  $(\text{Nd}3)^{3+}$  gebunden; zudem bestehen sehr schwache Wechselwirkungen zu jedem  $\text{Te}^{4+}$ -Kation (gestrichelte  $\text{Cl}2\cdots\text{Te}$ -Kernverbindungslinien).

sind die  $\text{Te}^{4+}$ -Kationen gebunden, die mit diesen Sauerstoffatomen isolierte  $\psi^1$ -Tetraeder  $[\text{TeO}_3]^{2-}$ , 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  $\text{Te}^{4+}$ -Zentralkations von der Sauerstoff-Ebene  $[\text{Te}\cdots(\text{O}2, \text{O}3, \text{O}3')]$  beträgt 102 pm, und als Bindungswinkel werden Werte von  $\sphericalangle(\text{O}2\text{-Te}-\text{O}3) = 93,5^\circ$  ( $2\times$ ) und  $\sphericalangle(\text{O}3\text{-Te}-\text{O}3') = 92,2^\circ$  angetroffen (Abb. 3 und Tabelle 3). Das freie Elektronenpaar („lone pair“) des  $[\text{TeO}_3]^{2-}$ - $\psi^1$ -Tetraeders ragt jeweils in den Freiraum

zwischen zwei unendlichen  $\mathcal{Z}\{[\text{O}_4\text{Nd}_5]^{7+}\}$ -Schichten (Abb. 4).

Die Struktur enthält zudem zwei kristallographisch unabhängige Chlorid-Anionen.  $(\text{Cl}1)^-$  verbindet zwei  $\mathcal{Z}\{[\text{O}_4\text{Nd}_5]^{7+}\}$ -Schichten über eine  $\text{Nd}_3\text{-Cl}_1\text{-Nd}_3$ -Brücke ( $\sphericalangle(\text{Nd}_3\text{-Cl}_1\text{-Nd}_3) = 180,0^\circ$ ,  $d(\text{Cl}_1\text{-Nd}_3) = 301,4$  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  $\mathcal{Z}\{[\text{O}_4\text{Nd}_5]^{7+}\}$ -Schichten kommen die  $(\text{Cl}2)^-$ -Anionen zu liegen, die mit den  $\text{Te}^{4+}$ -Kationen der  $[\text{TeO}_3]^{2-}$ -Einheiten in Richtung [100] alternieren (Abb. 4). Jedes  $(\text{Cl}2)^-$ -Anion ist an ein  $(\text{Nd}2)^{3+}$ - und zwei  $(\text{Nd}3)^{3+}$ -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  $\delta\text{-ECoN}(\text{Cl}_2\text{-Nd}_3) = 0,86$  ( $2\times$ ),  $\sphericalangle(\text{Nd}_2\text{-Cl}_2\text{-Nd}_3) = 79,4^\circ$  ( $2\times$ ),  $\sphericalangle(\text{Nd}_3\text{-Cl}_2\text{-Nd}_3') = 126,2^\circ$ ).

Es besteht außerdem noch eine sehr schwache Wechselwirkung zu jedem  $\text{Te}^{4+}$ -Kation einer isolierten  $[\text{TeO}_3]^{2-}$ -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  $\text{Se}^{4+}$  ( $r_i = 50$  pm [43]) gestiegenen Größe der  $\text{Te}^{4+}$ -Kationen ( $r_i = 97$  pm [43]) zurückzuführen ist. Solche zusätzlichen Wechselwirkungen von  $\text{Cl}^-$  mit isolierten Oxoselenat(IV)-Einheiten  $[\text{SeO}_3]^{2-}$  ( $d(\text{Se}-\text{O}) = 166\text{--}174$  pm in  $\text{Tb}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{SeO}_3]_2$  und  $\text{Gd}_5\text{O}_4\text{Br}_3[\text{SeO}_3]_2$ ) 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  $\text{Tb}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{SeO}_3]_2$ ,  $\text{Gd}_5\text{O}_4\text{Br}_3[\text{SeO}_3]_2$  und  $\text{Nd}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_2$  (Tabelle 5) zeigt klar die Wirkung des Austauschs von  $\text{Cl}^-$ - gegen  $\text{Br}^-$ -Anionen sowie von Oxoselenat(IV)- gegen Oxotellurat(IV)-Einheiten auf das Volumen der Elementarzellen.  $\text{Br}^-$  hat im Vergleich zu  $\text{Cl}^-$  einen merklich größeren Ionenradius, und dementsprechend findet beim Austausch von  $\text{Cl}^-$  ( $r_i = 181$  pm [43]) in  $\text{Tb}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{SeO}_3]_2$  gegen  $\text{Br}^-$  ( $r_i = 196$  pm [43]) in  $\text{Gd}_5\text{O}_4\text{Br}_3[\text{SeO}_3]_2$  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  $[\text{SeO}_3]^{2-}$

( $r_i(\text{Se}^{4+}) = 50 \text{ pm}$  [43]) gegen  $[\text{TeO}_3]^{2-}$  ( $r_i(\text{Te}^{4+}) = 97 \text{ pm}$  [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 Oxo-selenat(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  $\text{Tb}^{3+}$ - ( $r_i = 104 \text{ pm}$  [43]) kleiner als  $\text{Gd}^{3+}$ - ( $r_i =$

$105 \text{ pm}$  [43]) ist, und diese beiden wiederum deutlich kleiner als  $\text{Nd}^{3+}$ -Kationen ( $r_i = 111 \text{ pm}$  [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  $\text{Tb}^{3+}$  in  $\text{Tb}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{SeO}_3]_2$  gegen  $\text{Gd}^{3+}$  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  $\text{Gd}^{3+}$  in  $\text{Gd}_5\text{O}_4\text{Br}_3[\text{SeO}_3]_2$  gegen  $\text{Nd}^{3+}$  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, SHELLX-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, Winkel, Effektiven Koordinationszahlen, Koordinationsphären und Gitterenergien, Universität Gießen, Gießen **1995**.
- [42] R. Hoppe, *Izv. 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**.