

# Die Lanthanoid(III)-Chlorid-Oxoselenate(IV) $MCl[SeO_3]$ ( $M = Sm - Lu$ ) im $HoCl[TeO_3]$ - oder B-Typ

The Lanthanoid(III) Chloride Oxoselenates(IV)  $MCl[SeO_3]$  ( $M = Sm - Lu$ )  
with  $HoCl[TeO_3]$ - 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)  $MCl[SeO_3]$  ( $M = Sm - Lu$ ) crystallize in the orthorhombic space group  $Pnma$  (no. 62) with  $Z = 4$  in the structure type of  $HoCl[TeO_3]$ . Their lattice constants are decreasing following the lanthanoid contraction from  $a = 730.01(7)$ ,  $b = 707.90(7)$ ,  $c = 895.64(9)$  pm for  $SmCl[SeO_3]$  to  $a = 714.63(7)$ ,  $b = 681.76(7)$ ,  $c = 864.05(9)$  pm for  $LuCl[SeO_3]$ . In contrast to  $NdCl[SeO_3]$ , the only representative of the A-type structure, where the coordination numbers of the  $Nd^{3+}$  cations are 7+2 and 8, the B-type structure is dominated by pentagonal bipyramids  $[MO_5Cl_2]^{9-}$  ( $CN(M^{3+}) = 7$ ), which are connected via *trans*-oriented O···O edges to  $\{[MO_{4/2}^e O_{1/1}^t Cl_{2/1}^t]^{5-}\}$  chains (e = edge-sharing, t = terminal) running parallel to the [010] direction. Their inclination relative to each other allows for an alternating interconnection of these chains via  $Cl^-$  and  $\psi^1$ -tetrahedral  $[SeO_3]^{2-}$  anions to form a three-dimensional structure. The distances within the  $[SeO_3]^{2-}$  groups are in the normal range ( $d(Se-O) = 165 - 172$  pm), while those of the  $O^{2-}$  and  $Cl^-$  anions to the central  $M^{3+}$  cation diminish in dependence of the increasing atomic number ( $d(M-O) = 226 - 244$  pm / 216 – 232 pm,  $d(M-Cl) = 277 - 278$  pm / 266 – 270 pm,  $M = Sm/Lu$ ). For the synthesis of the chloride oxoselenates(IV)  $MCl[SeO_3]$  the respective lanthanoid sesquioxide ( $M_2O_3$ ) and selenium dioxide ( $SeO_2$ ) were reacted with either an eutectic mixture of  $RbCl$  and  $LiCl$  or with the corresponding lanthanoid trichloride ( $MCl_3$ ) in evacuated silica ampoules for either five weeks at 500 °C or one week at 850 °C.

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

## Einleitung

Der seit 2002 bekannten Struktur von  $HoCl[TeO_3]$  [1] folgte bereits im selben Jahr neben dem isotyp in der Raumgruppe  $Pnma$  kristallisierenden  $ErCl[SeO_3]$  [2, 3] das *nicht*-isotyp, aber ebenfalls in  $Pnma$  zu beschreibende  $NdCl[SeO_3]$ . Dabei stellt die zuletzt genannte Neodym-Verbindung den bisher einzigen Vertreter für den Formeltyp  $MCl[SeO_3]$  mit der A-Typ-Struktur ( $CN(Nd^{3+}) = 7+2$  und 8) [2] dar. Als Vertreter des B-Typs sind demnach die mit  $HoCl[TeO_3]$  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  $Te^{4+}$ -Kations, die

der Bildung isolierter  $[ChO_3]^{2-}$ -Anionen ( $Ch = Te$ ), wie bei den Oxoselenaten(IV) ( $Ch = Se$ ) fast ausnahmslos üblich, im Wege steht. Beispiele dafür sind die anhand von Strukturuntersuchungen eindeutig bestimmten und von Wechselwirkungen zwischen den  $[TeO_3]^{2-}$ -Einheiten geprägten Lanthanoid(III)-Halogenid-Oxotellurate(IV)  $M_{11}ClTe_{16}O_{48}$  ( $M = Gd, Dy - Yb$ ) [1, 4 – 7], das Oxoditellurat(IV)-Einheiten enthaltende  $HoClTe_2O_5$  [1, 8] oder  $Yb_3BrTe_2O_8$  [1, 9] sowie die Yttrium-Verbindung  $Y_6Br_4Te_{11}O_{29}$  [10], wobei der Ionenradius des  $Y^{3+}$ -Kations dem des Lanthanoid-Kations  $Ho^{3+}$  sehr ähnlich ist. Als einziges Gegenbeispiel in der Lanthanoid-Oxochalkogenat(IV)-Chemie mag das isotype Cer(IV)-Paar  $Ce[SeO_3]_2$  [11] und  $Ce[TeO_3]_2$  [12] gelten.

Für den B-Typ von  $MCl[SeO_3]$  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 $V_m$ ( $cm^3 \text{ mol}^{-1}$ )	Berechnete Dichte $D_x$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )
	$a$ (pm)	$b$ (pm)	$c$ (pm)		
$SmCl[SeO_3]$	730,01(7)	707,90(7)	895,64(9)	69,681(8)	4,488
$EuCl[SeO_3]$	727,87(7)	704,19(7)	891,32(9)	68,780(8)	4,571
$GdCl[SeO_3]$	725,90(7)	700,68(7)	887,23(9)	67,939(8)	4,705
$TbCl[SeO_3]$	724,03(7)	697,42(7)	883,29(9)	67,149(8)	4,785
$DyCl[SeO_3]$	722,18(7)	694,23(7)	879,57(9)	66,390(8)	4,894
$HoCl[SeO_3]$	720,42(7)	691,37(7)	876,10(9)	65,695(8)	4,983
$ErCl[SeO_3]$	718,84(7)	688,65(7)	872,76(9)	65,044(8)	5,068
$TmCl[SeO_3]$	717,35(7)	686,14(7)	869,69(9)	64,446(8)	5,141
$YbCl[SeO_3]$	715,96(7)	683,81(7)	866,78(9)	63,888(8)	5,251
$LuCl[SeO_3]$	714,63(7)	681,76(7)	864,05(9)	63,378(8)	5,323

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

Verbindung	— Messbereich —			Messgrenze $2\theta_{\max}$ (grd)	$F(000)$	Absorptionskoeffizient $\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )
	$\pm h_{\max}$	$\pm k_{\max}$	$\pm l_{\max}$			
$SmCl[SeO_3]$	9	9	11	56,4	548	20,99
$EuCl[SeO_3]$	9	9	11	56,6	552	22,14
$GdCl[SeO_3]$	9	9	11	56,7	556	23,21
$TbCl[SeO_3]$	9	9	11	56,6	560	24,47
$DyCl[SeO_3]$	9	9	11	56,6	564	25,66
$HoCl[SeO_3]$	9	9	11	56,6	568	26,94
$ErCl[SeO_3]$	9	9	11	56,6	572	28,32
$TmCl[SeO_3]$	9	9	11	56,6	576	29,70
$YbCl[SeO_3]$	9	9	11	56,5	580	31,09
$LuCl[SeO_3]$	9	9	11	56,6	584	32,58

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

Verbindung	gemessene Reflexe	davon symmetrieunabhängig	$R_{\text{int}}$	$R_{\sigma}$	Reflexe mit $ F_o  \geq 4\sigma(F_o)$
$SmCl[SeO_3]$	10196	619	0,054	0,015	610
$EuCl[SeO_3]$	8905	614	0,061	0,023	567
$GdCl[SeO_3]$	8813	608	0,059	0,018	603
$TbCl[SeO_3]$	6334	598	0,046	0,019	577
$DyCl[SeO_3]$	8358	593	0,055	0,018	583
$HoCl[SeO_3]$	9179	588	0,054	0,017	582
$ErCl[SeO_3]$	6524	576	0,063	0,022	564
$TmCl[SeO_3]$	7685	573	0,054	0,019	568
$YbCl[SeO_3]$	7784	565	0,051	0,017	558
$LuCl[SeO_3]$	8486	563	0,057	0,018	553

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

Verbindung	$R_1$	Goodness of Fit		Extinktion (g)	Restelektronendichte $\rho$ ( $e^- \times 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ )
		$R_1$ mit $ F_o  \geq 4\sigma(F_o)$	$wR_2$		
$SmCl[SeO_3]$	0,013	0,013	0,031	1,208	0,0150(5) 0,69 -0,95
$EuCl[SeO_3]$	0,020	0,016	0,028	1,080	0,0235(5) 0,63 -1,00
$GdCl[SeO_3]$	0,015	0,015	0,033	1,219	0,0446(9) 1,05 -1,17
$TbCl[SeO_3]$	0,015	0,014	0,029	1,087	0,0284(6) 1,13 -0,79
$DyCl[SeO_3]$	0,016	0,015	0,036	1,107	0,0183(6) 1,23 -1,58
$HoCl[SeO_3]$	0,015	0,015	0,034	1,164	0,0213(6) 1,02 -1,15
$ErCl[SeO_3]$	0,015	0,014	0,032	1,113	0,0176(5) 0,82 -0,91
$TmCl[SeO_3]$	0,018	0,017	0,039	1,240	0,0126(5) 1,87 -1,39
$YbCl[SeO_3]$	0,016	0,016	0,036	1,192	0,0315(8) 1,44 -1,73
$LuCl[SeO_3]$	0,015	0,014	0,032	1,138	0,0118(4) 1,53 -1,09

Tab. 2. Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter  $U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$  ( $\text{pm}^2$ ) für B- $MCl[SeO_3]$  ( $M = \text{Sm} – \text{Lu}$ ; 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)
$U_{eq}$	77(1)	73(1)	66(1)	68(1)	87(1)	52(1)	42(1)	50(1)	60(1)	48(1)
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)
$U_{eq}$	251(2)	239(3)	220(2)	217(2)	224(3)	188(2)	171(2)	176(3)	179(3)	161(3)
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)
$U_{eq}$	93(1)	86(1)	81(1)	80(1)	99(1)	65(1)	55(1)	62(1)	69(1)	59(1)
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)
$U_{eq}$	180(6)	168(7)	168(6)	171(6)	190(7)	148(7)	124(6)	137(7)	156(7)	127(7)
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)
$U_{eq}$	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*-isotopen, fluorid-haltigen formalen Analogon  $LuF[SeO_3]$ ) [14] beschrieben werden. Im Jahre 2003 wurde anhand von Pulverdiffraktometerdaten die Reihe  $MCl[SeO_3]$  ( $M = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd} – \text{Er}, \text{Yb}$ ) [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 ( $M = \text{Dy} – \text{Lu}$ ) wurden die entsprechenden Lanthanoid-Sesquioxide ( $M_2\text{O}_3, M = \text{Dy} – \text{Lu}$ : ChemPur; 99,9 %) im molaren Verhältnis von 1 : 6 mit Selendioxid ( $SeO_2$ : Acros; 99,8 %) vermenzt 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  $M = \text{La} – \text{Nd}, \text{Sm} – \text{Tb}$  aber Verbindungen des Formeltyps

$M_8\text{Cl}_6[SeO_3]_9$  [18] und  $Rb_6\text{Li}M_{11}\text{Cl}_{16}[SeO_3]_{12}$  [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 ( $M_2\text{O}_3, M = \text{Sm} – \text{Gd}$ : ChemPur; 99,9 %; für „ $Tb_2\text{O}_3$ “:  $Tb_4\text{O}_7$  und Tb im molaren Verhältnis von 3 : 2, beide ChemPur; 99,9 %) mit den entsprechenden Lanthanoid-Trichloriden ( $MCl_3, M = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$ : Heraeus / ChemPur; 99,9 %;  $EuCl_3$ : Alfa; 99,5 %) und Selendioxid ( $SeO_2$ ) 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 durchgeföhrte Versuche zur Darstellung von  $MCl[SeO_3]$ -Repräsentanten mit Hilfe von Lanthanoid-Oxidchloriden ( $MOCl$ , eigene Herstellung durch hydrolysiere Thermolyse der Trichlorid-Hexahydrate  $MCl_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) und Selendioxid ( $SeO_2$ ) unter Verwendung des oben erwähnten eutektischen RbCl-LiCl-Gemenges als Flussmittel. Zum Schutz vor Feuchtigkeit wurde das jeweils erhaltene Kristallisat 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  $MCl[SeO_3]$  ( $M = \text{Sm}$ : CSD-418533;

Tab. 3. Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  ( $\text{pm}^2$ ) für B- $MCl[SeO_3]$  ( $M = \text{Sm} – \text{Lu}$ ; 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)	
	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)  $MCl[SeO_3]$  ( $M = \text{Sm} – \text{Lu}$ ) vom B-Typ kristallisieren isotyp zu  $HoCl[TeO_3]$  [1] orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pnma$  mit  $Z = 4$ . Dabei nehmen die Gitterkonstanten der Lanthanoiden-Kontraktion folgend von Samarium nach Lutetium ab (z. B.  $\text{SmCl}[SeO_3]$ :  $a = 730,01(7)$ ,  $b = 707,90(7)$ ,  $c = 895,64(9)$  pm und  $\text{LuCl}[SeO_3]$ :  $a = 714,63(7)$ ,  $b = 681,76(7)$ ,  $c = 864,05(9)$  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  $\text{NdCl}[SeO_3]$  [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-

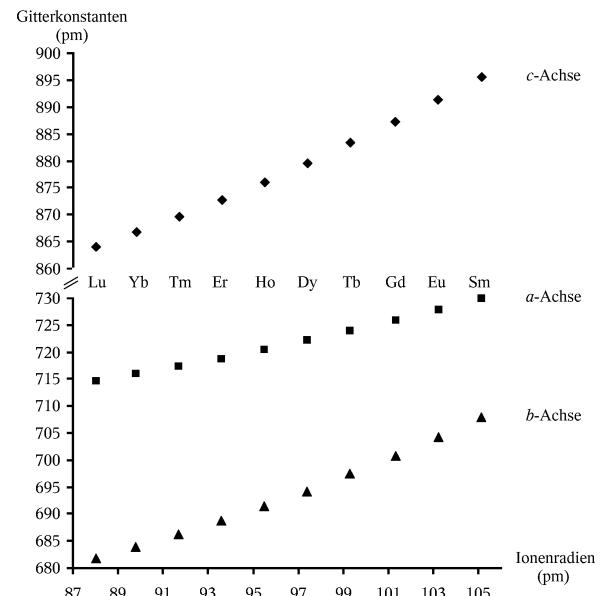


Abb. 1. Auftragung der Gitterkonstanten (Achslängen:  $a$ ,  $b$  und  $c$  in pm) der Lanthanoid(III)-Chlorid-Oxoselenate(IV)  $MCl[SeO_3]$  ( $M = \text{Sm} – \text{Lu}$ ) vom B-Typ gegen den Ionenradius  $r_i$  (pm) [21] der entsprechenden  $M^{3+}$ -Kationen für  $\text{CN} = 7$ .

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] wohlbekannt sind. Dagegen müssen nun

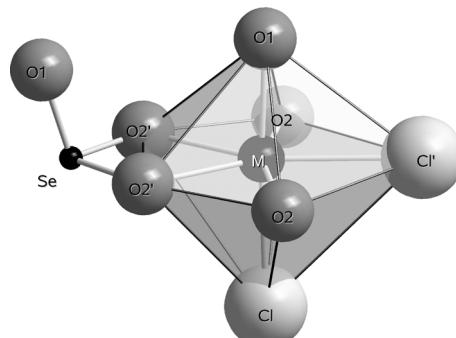


Abb. 2. Die pentagonale Bipyramide  $[MO_5Cl_2]^{9-}$  und ein  $\psi^1$ -tetraedrisches  $[SeO_3]^{2-}$ -Anion in den Lanthanoid(III)-Chlorid-Oxoselenaten(IV)  $MCl[SeO_3]$  ( $M = Sm – Lu$ ) vom B-Typ.

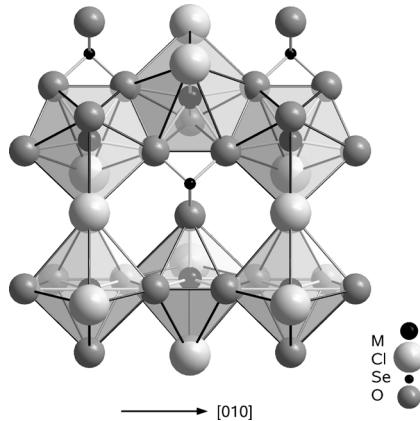


Abb. 3. Entlang [010] zu Ketten der Form

$1_{\infty}\{[MO_{4/2}^k O_t^{1/1} Cl_{2/t}^l]^{5-}\}$  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<sup>-</sup>-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° um [010] über gemeinsame *trans*-ständige O···O-Kanten entlang [010] zu Ketten verknüpft (Abb. 3), die sich in der Formulierung nach Niggli  $1_{\infty}\{[MO_{4/2}^k O_t^{1/1} Cl_{2/t}^l]^{5-}\}$  ( $k = \text{kantenverknüpfend}, t = \text{terminal}$ ) 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  $LuCl[SeO_3]$

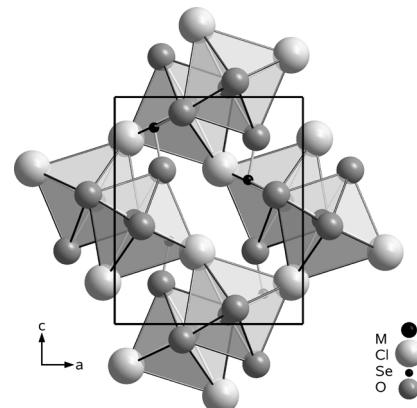


Abb. 4. Beim Blick entlang [010] tritt die für die Verknüpfung der  $1_{\infty}\{[MO_{4/2}^k O_t^{1/1} Cl_{2/t}^l]^{5-}\}$ -Ketten notwendige Verkipfung dieser Ketten in den Lanthanoid(III)-Chlorid-Oxoselenaten(IV)  $MCl[SeO_3]$  ( $M = Sm – Lu$ ) vom B-Typ relativ zueinander deutlich zu Tage.

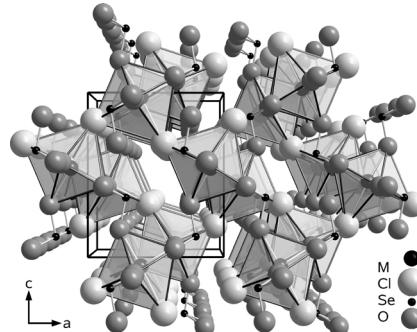


Abb. 5. Die Kristallstruktur der Lanthanoid(III)-Chlorid-Oxoselenate(IV)  $MCl[SeO_3]$  ( $M = Sm – Lu$ ) vom B-Typ in Zentralprojektion. Zu beachten sind die entlang [010] verlaufenden eckenverknüpften Ketten  $1_{\infty}\{[MO_{4/2}^k O_t^{1/1} Cl_{2/t}^l]^{5-}\}$  aus *trans*-kantenverknüpften pentagonalen 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 Verkipfung von etwa 46° bis rund 51° relativ zueinander abwechselnd über gemeinsame Cl<sup>-</sup>- und  $[SeO_3]^{2-}$ -Anionen zur dreidimensionalen Gesamtstruktur zusammenentreten. Das Maß der Verkipfung wurde dabei anhand der durch die zentralen Lanthanoid(III)-Kationen aufgespannten Ebenen (Abb. 4 und 5) bestimmt. Die Se<sup>4+</sup>-O<sup>2-</sup>-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)<sup>2-</sup>-Anion der

Tab. 4. Ausgewählte interatomare Abstände  $d$  (pm) und Winkel  $\angle$  (grd) in B- $MCl[SeO_3]$  ( $M = Sm – Lu$ ).

	$M = Sm$	$M = Eu$	$M = Gd$	$M = Tb$	$M = Dy$	$M = Ho$	$M = Er$	$M = Tm$	$M = Yb$	$M = Lu$
$M-O1$	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)
$M-O2$ (2×)	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)
$M-O2'$ (2×)	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)
$M-Cl$	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)
$M-Cl'$	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)
$Se-O1$	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)
$Se-O2$ (2×)	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)
$Se \cdots (O1,O2,O2)$	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)
$O2-Se-O2$	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)
$O1-Se-O2$ (2×)	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)
$Cl-M-Cl'$	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)
$M-Cl-M'$	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:  $d(Se-O1) = 165 – 167$  pm (die individuellen Detailwerte sind Tabelle 4 zu entnehmen). Weiterhin hat das  $Se^{4+}$ -Kation die beiden  $(O2')^{2-}$ -Anionen der Äquatorialebene mit  $M^{3+}$  gemein, wobei bedingt durch die Nähe zu dem Lanthanoid(III)-Kation (Abb. 2) stets größere Bindungslängen als zu  $(O1)^{2-}$  auftreten müssen ( $d(Se-O2) = 171 – 172$  pm, 2×). Im Falle der  $[MO_5Cl_2]^{9-}$ -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 ( $d(M-O) = 226 – 244$  pm/216–232 pm,  $d(M-Cl) = 277 – 278$  pm/266–270 pm,  $M = Sm/Lu$ ; siehe Tabelle 4 für individuelle Details). Zum Vergleich können hier in besonderem Maße für die Elemente Erbium bis Lutetium die im SmSI-Typ [22] kristallisierenden Lanthanoid(III)-Oxidchloride  $MOCl$  [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  $Cl^-$ - und vier  $O^{2-}$ -Anionen umgeben. Die Abstände  $d(M-O)$  (mit  $M = Lu – Er$ ) bewegen sich in Bereichen von 220–224 (3×) und 230–231 pm, wogegen bei den  $M-Cl$ -Kontakten 274 bis 277 pm erreicht werden. Für die Abstände der  $M^{3+}$ -Kationen zu den  $O^{2-}$ -Anionen bieten freilich die reinen, also *nicht* chloridischem derivatisierten Oxoselenate(IV)  $M_2[SeO_3]_3$ , die für die Elemente Europium bis Lutetium [25] isotyp zu  $Er_2[SeO_3]_3$  [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  $d(M-O)$  im Verlaufe der Lanthanoiden-Kontraktion von 224–249 pm (für

$M = Eu$ ) auf 218–240 pm (für  $M = Lu$ ). Entsprechend findet bei  $Sm_2[SeO_3]_3$  [25, 27], das einen eigenen, dem  $Er_2[SeO_3]_3$  aber recht ähnlichen Strukturtyp aufweist, bei der um eins höheren Koordinationszahl ( $CN(Sm1)^{3+} = 8$ ) eine deutliche Aufweitung des Abstandsbereichs ( $d(Sm-O) = 232 – 258$  pm) statt. Durch die ungewöhnlich niedrige Koordinationszahl für  $Sm^{3+}$  in  $SmCl[SeO_3]$  ist es schwierig, weitere vergleichbare Sm-Cl-Abstände anzuführen. Im Falle von  $Sm_3Cl[SiO_4]_2$  [28] sind diese beispielweise für die  $[(Sm2)_6O_6Cl_2]^{11-}$ -Polyeder zu 284 und 296 pm hin aufgeweitet. Als Vergleichsbasis verbieten sich zudem für die Elemente Samarium bis Holmium die entsprechenden, im PbFCl-Typ [17] kristallisierenden Oxidchloride  $MOCl$  [16], bei denen es zur Ausbildung einfach überkappter quadratischer Antiprismen der Form  $[MO_4Cl_5]^{10-}$  ( $CN = 9$ ) kommt. So sind beispielweise für  $SmOCl$  [16] bereits Sm-Cl-Werte von 309 (1×) und 312 pm (4×), für  $d(Sm-O)$  aber durchaus noch solche von 230 pm (4×) anzutreffen. Obwohl nicht unähnlich, werden bei den reinen quadratischen Antiprismen  $[(Sm4)_6O_4Cl_4]^{9-}$  in der multinären Verbindung  $Rb_6LiSm_{11}Cl_{16}[SeO_3]_{12}$  [20] dann auch wesentlich ähnlichere Abstände vorgefunden:  $d(Sm-O) = 242$  und 244 pm (jeweils 2×),  $d(Sm-Cl) = 279$  pm (2×), 288 und 294 pm.

Die mit der Lanthanoiden-Kontraktion einhergehende mögliche Veränderung der Feinstruktur innerhalb der pentagonalen Bipyramiden  $[MO_5Cl_2]^{9-}$  ist bei den B-Typ-Vertretern der Zusammensetzung  $MCl[SeO_3]$  allerdings unauffällig. So vergrößern sich beim Übergang von der Samarium- zur Lutetium-Verbindung die Winkel  $\angle(M-Cl-M')$  und  $\angle(Cl-M-Cl')$  nur geringfügig von 142 auf 144° beziehungsweise von 88 auf 89° (vgl. Abb. 6 und Tab. 4).

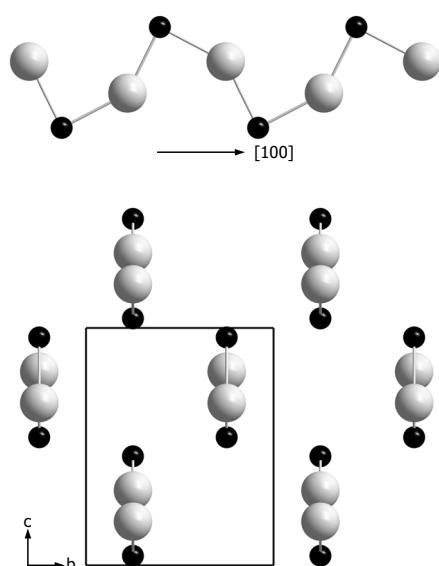


Abb. 6. Als Folge der in den Bipyramiden abwechselnd in äquatorialer und apikaler Position liegenden Cl<sup>-</sup>-Anionen werden bei den Lanthanoid(III)-Chlorid-Oxoselenaten(IV)  $MCl[SeO_3]$  ( $M = Sm-Lu$ ) vom B-Typ zickzackförmige  $\overset{1}{\infty}\{[MCl_{2/2}]^{2+}\}$ -Stränge ausgebildet. Oben: Einer der entlang [100] verlaufenden  $\overset{1}{\infty}\{[MCl_{2/2}]^{2+}\}$ -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 [SeO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>-Einheiten einfache gewinkelte  $\overset{1}{\infty}\{[MCl_{2/2}]^{2+}\}$ -Ketten für die Metall-Halogenid-Teilstruktur, wie sie ganz ähnlich beim ebenfalls orthorhombischen YF<sub>3</sub> [29] auftreten, wenn dort um sämtliche (F2)<sup>-</sup>-Anionen reduziert wird ( $\overset{1}{\infty}\{[Y(F1)_{2/2}]^{2+}\}$ :  $d(Y-F1) = 226$  pm,  $\angle(Y-F1-Y') = 135^\circ$  und  $\angle(F1-Y-F1') = 99^\circ$ ). Wie bereits zuvor beschrieben, weisen die diskreten,  $\psi^1$ -tetraedrischen [SeO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>-Anionen abhängig von ihrer Art der Anknüpfung an die pentagonalen Bipyramiden [MO<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>9-</sup> 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 [SeO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>-Gruppen zu. Hier verringert sich mit abnehmendem Kationenradius der mit der gemeinsamen O<sub>2</sub>···O<sub>2</sub>-Kante verknüpfte Winkel  $\angle(O2-Se-O2)$  von 92 auf 90° (vgl. Tab. 4). Die beiden dieser Kante abgewandten Winkel bleiben davon jedoch unberührt, so dass für die Winkel  $\angle(O1-Se-O2)$  nahezu invariante Werte (ca. 102°, vgl. Tab. 4) festgestellt werden. Dadurch ist aber auch die insgesamt leichte Zunahme der Auslenkung des Se<sup>4+</sup>-Kations aus der zugehörigen (O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>)-Ebene im Verlaufe der Lanthanoiden-Kontraktion von 81 auf 83 pm gut zu verstehen.

Über weitere Chlorid-Oxoselenate(IV) der dreiwertigen Lanthanoide werden wir demnächst berichten. So wird bei der Ausweitung des Formeltyps  $MCl[SeO_3]$  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 YCl[SeO<sub>3</sub>] ( $a = 721,29(7)$ ,  $b = 691,50(7)$ ,  $c = 876,41(9)$  pm) [30] von besonderem Interesse sein. Darüber hinaus sind nun auch noch einige Vertreter der chloridärmeren Zusammensetzung  $M_8Cl_6[SeO_3]_9$  ( $M = La$ , Pr und Gd) [18] mit großer struktureller Nähe zu den Verbindungen des Formeltyps Rb<sub>6</sub>LiM<sub>11</sub>Cl<sub>16</sub>[SeO<sub>3</sub>]<sub>12</sub> [19, 20] bekannt geworden, deren detaillierter Variantenreichtum (drei nicht-isotype Kristallstrukturen: La<sub>8</sub>Cl<sub>6</sub>[SeO<sub>3</sub>]<sub>9</sub>: tetragonal, I4<sub>1</sub>/acd,  $a = 1610,82(8)$ ,  $c = 3573,6(2)$  pm; Pr<sub>8</sub>Cl<sub>6</sub>[SeO<sub>3</sub>]<sub>9</sub>: orthorhombisch, Ccce,  $a = 1579,27(8)$ ,  $b = 1771,38(9)$ ,  $c = 1591,76(8)$  pm; Gd<sub>8</sub>Cl<sub>6</sub>[SeO<sub>3</sub>]<sub>9</sub>: monoklin, C2/c,  $a = 1903,89(9)$ ,  $b = 1564,61(7)$ ,  $c = 1559,06(7)$  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. Shabalov, A. V. Olenev, 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, *Jiegou 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**.