

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

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

Christian Lipp und Thomas Schleid

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

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

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

The B-type lanthanoid(III) chloride oxoselenates(IV) $M\text{Cl}[\text{SeO}_3]$ ($M = \text{Sm} - \text{Lu}$) crystallize in the orthorhombic space group $Pnma$ (no. 62) with $Z = 4$ in the structure type of $\text{HoCl}[\text{TeO}_3]$. Their lattice constants are decreasing following the lanthanoid contraction from $a = 730.01(7)$, $b = 707.90(7)$, $c = 895.64(9)$ pm for $\text{SmCl}[\text{SeO}_3]$ to $a = 714.63(7)$, $b = 681.76(7)$, $c = 864.05(9)$ pm for $\text{LuCl}[\text{SeO}_3]$. In contrast to $\text{NdCl}[\text{SeO}_3]$, the only representative of the A-type structure, where the coordination numbers of the Nd^{3+} cations are 7+2 and 8, the B-type structure is dominated by pentagonal bipyramids $[\text{MO}_5\text{Cl}_2]^{9-}$ ($\text{CN}(M^{3+}) = 7$), which are connected *via trans*-oriented $\text{O} \cdots \text{O}$ edges to $\frac{1}{\infty}\{[\text{MO}_{4/2}^e\text{O}_{1/1}^t\text{Cl}_{2/1}^t]^{5-}\}$ chains (e = 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 ψ^1 -tetrahedral $[\text{SeO}_3]^{2-}$ anions to form a three-dimensional structure. The distances within the $[\text{SeO}_3]^{2-}$ groups are in the normal range ($d(\text{Se}-\text{O}) = 165 - 172$ pm), while those of the O^{2-} and Cl^- anions to the central M^{3+} cation diminish in dependence of the increasing atomic number ($d(M-\text{O}) = 226 - 244$ pm / $216 - 232$ pm, $d(M-\text{Cl}) = 277 - 278$ pm / $266 - 270$ pm, $M = \text{Sm} / \text{Lu}$). For the synthesis of the chloride oxoselenates(IV) $M\text{Cl}[\text{SeO}_3]$ the respective lanthanoid sesquioxide (M_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 $\text{HoCl}[\text{TeO}_3]$ [1] folgte bereits im selben Jahr neben dem isotyp in der Raumgruppe $Pnma$ kristallisierenden $\text{ErCl}[\text{SeO}_3]$ [2, 3] das *nicht*-isotype, aber ebenfalls in $Pnma$ zu beschreibende $\text{NdCl}[\text{SeO}_3]$. Dabei stellt die zuletzt genannte Neodym-Verbindung den bisher einzigen Vertreter für den Formeltyp $M\text{Cl}[\text{SeO}_3]$ mit der A-Typ-Struktur ($\text{CN}(\text{Nd}^{3+}) = 7+2$ und 8) [2] dar. Als Vertreter des B-Typs sind demnach die mit $\text{HoCl}[\text{TeO}_3]$ isotypen Lanthanoid(III)-Chlorid-Oxoselenate(IV) zu sehen. Dabei ist der Umstand der Isotypie einer Oxoselenat(IV)- mit einer Oxotellurat(IV)-Verbindung besonders herauszustellen, da diese selbst bei Formelgleichheit normalerweise *nicht* auftritt. Zu begründen ist dies mit der Größe des Te^{4+} -Kations, die

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

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

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

Verbindung	— Gitterkonstanten —			Molares Volumen V_m ($cm^3 mol^{-1}$)	Berechnete Dichte D_x ($g cm^{-3}$)
	a (pm)	b (pm)	c (pm)		
SmCl[SeO 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 κ -CCD (Fa. Bruker-Nonius); verwendete Strahlung MoK_{α} ($\lambda = 71,073$ pm; Graphitmonochromator).

Verbindung	— Messbereich —			Messgrenze $2\theta_{max}$ (grad)	$F(000)$	Absorptionskoeffizient μ (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-, Polarisations- und Lorentzfaktoren; numerische Absorptionskorrektur Programm HABITUS / X-SHAPE [31].

Verbindung	gemessene Reflexe	davon symmetrieunabhängig	R_{int}	R_{σ}	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	R_1 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$		Goodness of Fit (GooF)	Extinktion (g)	Restelektronendichte ρ ($e^- \times 10^{-6} pm^{-3}$)	
		$ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	wR_2			max.	min.
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 $U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$ (pm^2) für $B-MCl[SeO_3]$ ($M = Sm - Lu$; abgesehen von $O2$, das die allgemeine Lage $8d$ belegt, besetzen sämtliche Teilchen die spezielle Punktlage $4c$ ($x/a, 1/4, z/c$) mit $y/b = 1/4$).

	$M = \text{Sm}$	$M = \text{Eu}$	$M = \text{Gd}$	$M = \text{Tb}$	$M = \text{Dy}$	$M = \text{Ho}$	$M = \text{Er}$	$M = \text{Tm}$	$M = \text{Yb}$	$M = \text{Lu}$	
M	x/a	0,11211(2)	0,11087(3)	0,10931(2)	0,10849(2)	0,10762(3)	0,10629(3)	0,10522(2)	0,10466(3)	0,10420(3)	0,10262(3)
	z/c	0,46090(2)	0,46070(2)	0,46068(2)	0,46033(2)	0,46010(2)	0,46018(2)	0,46009(2)	0,45993(2)	0,45971(2)	0,45994(2)
	U_{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*-isotypen, fluorid-haltigen formalen Analogon $LuF[SeO_3]$) [14] beschrieben werden. Im Jahre 2003 wurde anhand von Pulverdiffraktometerdaten die Reihe $MCl[SeO_3]$ ($M = La, Pr, Nd - Er, Yb$) [15] vorgestellt. Demnach soll der Formeltyp $MCl[SeO_3]$ für die Elemente Lanthan bis Europium einen völlig anderen, in der tetragonalen Raumgruppe $P4/nmm$ kristallisierenden und mit den Oxidchloriden $MOCl$ [16] vom $PbFCl$ -Typ [17] verwandten Strukturtyp ausbilden. Mit der nun erstmals für die Elemente Samarium bis Lutetium vollständig vorliegenden Serie an Einkristallen von Repräsentanten der Zusammensetzung $MCl[SeO_3]$, die durchweg eine außerordentlich hohe Qualität aufweisen, kann eindeutig nachgewiesen werden, dass diese aber sämtlich im $HoCl[TeO_3]$ - oder B-Typ kristallisieren.

Experimenteller Teil

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

$M_8Cl_6[SeO_3]_9$ [18] und $Rb_6LiM_{11}Cl_{16}[SeO_3]_{12}$ [19, 20] erhalten. Mit den Elementen Samarium bis Terbium war dagegen ein einfacherer Zugang zu den $MCl[SeO_3]$ -Phasen möglich, bei dem die Lanthanoid-Sesquioxide (M_2O_3 , $M = Sm - Gd$: ChemPur; 99,9 %; für „ Tb_2O_3 “: Tb_4O_7 und Tb im molaren Verhältnis von 3 : 2, beide ChemPur; 99,9 %) mit den entsprechenden Lanthanoid-Trichloriden (MCl_3 , $M = Sm, Gd, Tb$: Heraeus / ChemPur; 99,9 %; $EuCl_3$: Alfa; 99,5 %) und Selendioxyd (SeO_2) im molaren Verhältnis von 1 : (1+2) : 3 in Kieselglasampullen eingebracht wurden, um diese nach Verschließen unter Vakuum eine Woche auf 850 °C zu erhitzen. Die im Überschuss hinzugefügten Lanthanoid-Trichloride dienten dabei sowohl als Reagenz als auch als Flussmittel. Ebenfalls zum Erfolg, wenn auch mit geringerer Ausbeute, führten stichprobenartig durchgeführte Versuche zur Darstellung von $MCl[SeO_3]$ -Repräsentanten mit Hilfe von Lanthanoid-Oxidchloriden ($MOCl$, eigene Herstellung durch hydrolysierende Thermolyse der Trichlorid-Hexahydrate $MCl_3 \cdot 6 H_2O$) und Selendioxyd (SeO_2) unter Verwendung des oben erwähnten eutektischen $RbCl-LiCl$ -Gemenges als Flussmittel. Zum Schutz vor Feuchtigkeit wurde das jeweils erhaltene Kristallinat unter Paraffinöl aufbewahrt. Daraus ließen sich für die Röntgenbeugungsuntersuchungen an einem κ -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) unter Angabe der Hinterlegungsnummern für $MCl[SeO_3]$ ($M = Sm$: CSD-418533;

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

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

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

Ergebnisse und Diskussion

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

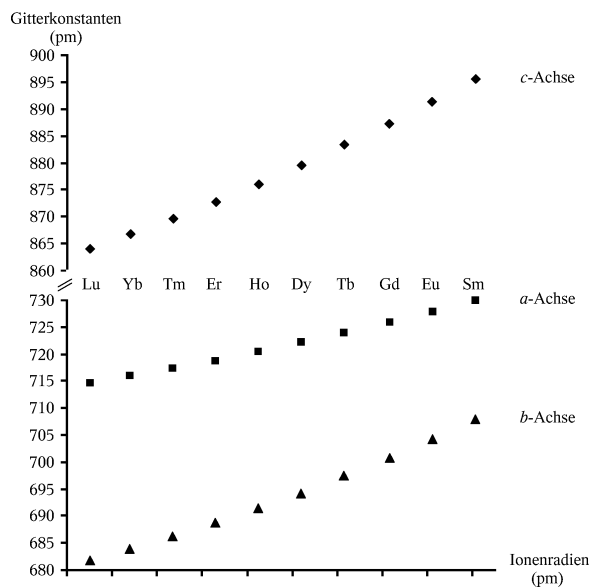


Abb. 1. Auftragung der Gitterkonstanten (Achslängen: a , b und c in pm) der Lanthanoid(III)-Chlorid-Oxoselenate(IV) $M\text{Cl}[\text{SeO}_3]$ ($M = \text{Sm} - \text{Lu}$) vom B-Typ gegen den Ionenradius r_i (pm) [21] der entsprechenden M^{3+} -Kationen für $\text{CN} = 7$.

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

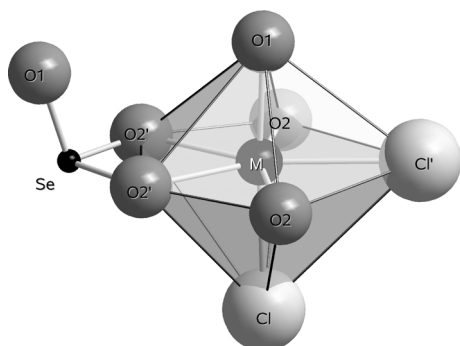


Abb. 2. Die pentagonale Bipyramide $[MO_5Cl_2]^{9-}$ und ein ψ^1 -tetraedrisches $[SeO_3]^{2-}$ -Anion in den Lanthanoid(III)-Chlorid-Oxoselenaten(IV) $MCl[SeO_3]$ ($M = Sm-Lu$) vom B-Typ.

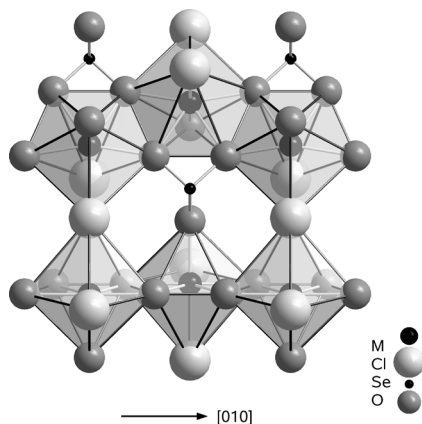


Abb. 3. Entlang $[010]$ zu Ketten der Form $\frac{1}{\infty}\{[MO_{4/2}^kO_{1/1}^lCl_{2/1}^l]^{5-}\}$ verknüpfte pentagonale Bipyramiden $[MO_5Cl_2]^{9-}$ in den Lanthanoid(III)-Chlorid-Oxoselenaten(IV) $MCl[SeO_3]$ ($M = Sm-Lu$) vom B-Typ. Die Verknüpfung dieser Ketten findet abwechselnd über gemeinsame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

beim B-Typ neben den isoliert vorliegenden, ψ^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 $O \cdots O$ -Kanten entlang $[010]$ zu Ketten verknüpft (Abb. 3), die sich in der Formulierung nach Niggli $\frac{1}{\infty}\{[MO_{4/2}^kO_{1/1}^lCl_{2/1}^l]^{5-}\}$ (k = kantenverknüpfend, t = terminal) darstellen lassen. Da die Chlorid-Anionen jeweils einmal in äquatorialer und apikaler Lage (Abb. 2) zu liegen kommen, können die parallel verlaufenden Ketten nach einer beim Übergang von $SmCl[SeO_3]$ nach $LuCl[SeO_3]$

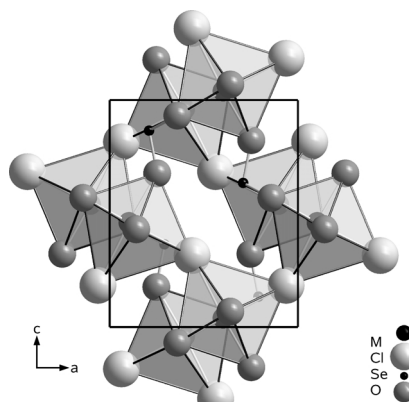


Abb. 4. Beim Blick entlang $[010]$ tritt die für die Verknüpfung der $\frac{1}{\infty}\{[MO_{4/2}^kO_{1/1}^lCl_{2/1}^l]^{5-}\}$ -Ketten notwendige Verknüpfung dieser Ketten in den Lanthanoid(III)-Chlorid-Oxoselenaten(IV) $MCl[SeO_3]$ ($M = Sm-Lu$) vom B-Typ relativ zueinander deutlich zu Tage.

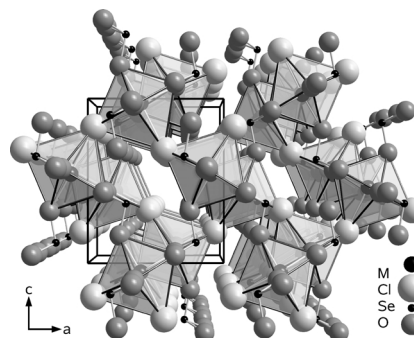


Abb. 5. Die Kristallstruktur der Lanthanoid(III)-Chlorid-Oxoselenate(IV) $MCl[SeO_3]$ ($M = Sm-Lu$) vom B-Typ in Zentralprojektion. Zu beachten sind die entlang $[010]$ verlaufenden eckenverknüpften Ketten $\frac{1}{\infty}\{[MO_{4/2}^kO_{1/1}^lCl_{2/1}^l]^{5-}\}$ aus *trans*-kantenverknüpften pentagonalen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

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

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

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

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

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

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

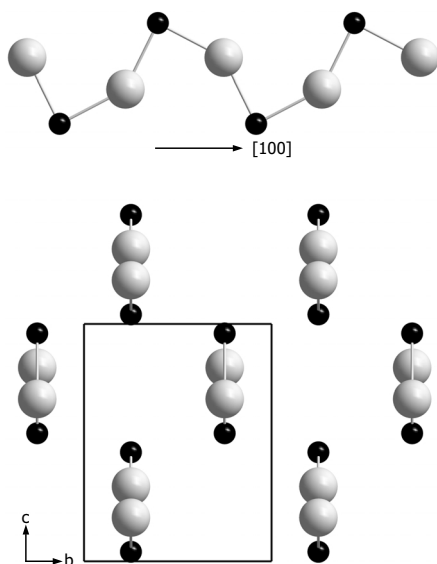


Abb. 6. Als Folge der in den Bipyramiden abwechselnd in äquatorialer und apikaler Position liegenden Cl^- -Anionen werden bei den Lanthanoid(III)-Chlorid-Oxoselenaten(IV) $MCl[SeO_3]$ ($M = Sm-Lu$) vom B-Typ zickzackförmige $\frac{1}{\infty}\{[MCl_{2/2}]^{2+}\}$ -Stränge ausgebildet. Oben: Einer der entlang $[100]$ verlaufenden $\frac{1}{\infty}\{[MCl_{2/2}]^{2+}\}$ -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 $[SeO_3]^{2-}$ -Einheiten einfache gewinkelte $\frac{1}{\infty}\{[MCl_{2/2}]^{2+}\}$ -Ketten für die Metall-Halogenid-Teilstruktur, wie sie ganz ähnlich beim ebenfalls orthorhombischen YF_3 [29] auftreten, wenn dort um sämtliche $(F_2)^-$ -Anionen reduziert wird ($\frac{1}{\infty}\{[Y(F_1)_{2/2}]^{2+}\}$; $d(Y-F_1) = 226$ pm, $\angle(Y-F_1-Y') = 135^\circ$ und $\angle(F_1-Y-F_1') = 99^\circ$). Wie bereits zuvor beschrieben, weisen die diskreten, ψ^1 -tetraedrischen $[SeO_3]^{2-}$ -Anionen abhängig von ihrer Art der Anknüpfung an die pentagonalen Bipyramiden $[MO_5Cl_2]^{9-}$ um das Lanthanoid(III)-Kation zwar zwei unterschiedliche Bindungslängen auf, die aber nur in sehr geringem Umfang variieren. Eine etwas größere Bedeutung kommt dem entsprechenden M^{3+} -Kation

in Bezug auf die Winkel innerhalb der $[SeO_3]^{2-}$ -Gruppen zu. Hier verringert sich mit abnehmendem Kationenradius der mit der gemeinsamen $O_2 \cdots O_2$ -Kante verknüpfte Winkel $\angle(O_2-Se-O_2)$ von 92 auf 90° (vgl. Tab. 4). Die beiden dieser Kante abgewandten Winkel bleiben davon jedoch unberührt, so dass für die Winkel $\angle(O_1-Se-O_2)$ nahezu invariante Werte (ca. 102° , vgl. Tab. 4) festgestellt werden. Dadurch ist aber auch die insgesamt leichte Zunahme der Auslenkung des Se^{4+} -Kations aus der zugehörigen (O_1, O_2, O_2) -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 $YCl[SeO_3]$ ($a = 721,29(7)$, $b = 691,50(7)$, $c = 876,41(9)$ 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 $Rb_6LiM_{11}Cl_{16}[SeO_3]_{12}$ [19, 20] bekannt geworden, deren detaillierter Variantenreichtum (drei nicht-isotype Kristallstrukturen: $La_8Cl_6[SeO_3]_9$: tetragonal, $I4_1/acd$, $a = 1610,82(8)$, $c = 3573,6(2)$ pm; $Pr_8Cl_6[SeO_3]_9$: orthorhombisch, Cc , $a = 1579,27(8)$, $b = 1771,38(9)$, $c = 1591,76(8)$ pm; $Gd_8Cl_6[SeO_3]_9$: 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. Shabalin, A. V. Olenov, L. N. Demianets, V. A. Dolgikh, B. A. Popovkin, *J. Solid State Chem.* **2003**, 174, 111.

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

- [8] S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1575.
- [9] S. F. Meier, P. Höss, Th. Schleid, *Solid State Sci.*, in Vorbereitung.
- [10] P. Höss, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2148.
- [11] Ch. Delage, A. Carpy, A. H'Naïfi, M. Goursolle, *Acta Crystallogr.* **1986**, C42, 1475.
- [12] S. F. Meier, F. A. Weber, R. J. Gläser, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2448.
- [13] M. S. Wickleder, *Acta Crystallogr.* **2003**, E59, i31.
- [14] C. Lipp, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1429.
- [15] D. G. Shabalin, P. S. Berdonosov, V. A. Dolgikh, H. Oppermann, P. Schmidt, B. A. Popovkin, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2003**, 52, 98.
- [16] D. H. Templeton, C. H. Dauben, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 6069.
- [17] W. Nieuwenkamp, J. M. Bijvoet, *Z. Kristallogr.* **1932**, 81, 469.
- [18] C. Lipp, Th. Schleid, *Solid State Sci.*, in Vorbereitung.
- [19] C. Lipp, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2005**, Suppl. 22, 165; C. Lipp, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2226.
- [20] C. Lipp, *Dissertation*, Univ. Stuttgart, **2008**.
- [21] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* **1969**, B25, 925; R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.
- [22] N. Savigny, P. Laruelle, J. Flahaut, *Acta Crystallogr.* **1973**, B29, 345.
- [23] G. Brandt, R. Diehl, *Mater. Res. Bull.* **1974**, 9, 411.
- [24] H. P. Beck, *Z. Naturforsch.* **1976**, 31b, 1562.
- [25] J. Wontcheu, *Dissertation*, Univ. Stuttgart **2004**.
- [26] M. S. Wickleder, *J. Solid State Chem.* **2002**, 167, 113.
- [27] I. Krügermann, M. S. Wickleder, J. Wontcheu, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 901.
- [28] C. Sieke, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **1997**, Suppl. 12, 161; L. Chi, L. Zou, H. Chen, H. Zhang, J. Huang, *Jie-gou Huaxe* **1997**, 16, 219; C. Sieke, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 377.
- [29] A. Zalkin, D. H. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 2453.
- [30] C. Lipp, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
- [31] W. Herrendorf, H. Bärnighausen, HABITUS, Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur als Version X-SHAPE (Version 1.06, Fa. Stoe, Darmstadt, **1999**), Universität Karlsruhe, Karlsruhe, **1993**, Universität Gießen, Gießen, **1996**.
- [32] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Programmpaket zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen aus Diffraktometerdaten, Universität Göttingen, Göttingen, **1997**.
- [33] Th. Hahn, A. J. C. Wilson (Hrsg.), *International Tables for Crystallography*, Vol. C, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, **1992**.