

Oxotellurate(IV) der Lanthanide:

I. Die isotypen Reihe $M_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ ($M = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Yb}$)

Oxotellurates(IV) of Lanthanides:

I. The Isotypic Series $M_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ ($M = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Yb}$)

Steffen F. Meier und Thomas Schleid

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

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Thomas Schleid. Fax: +49(0)711/685-4241.

E-mail: schleid@iac.uni-stuttgart.de

Z. Naturforsch. **59b**, 881 – 888 (2004); eingegangen am 27. Januar 2004

The present work is the first comprehensive account of the knowledge acquired from single crystals of the isotypic series $M_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ ($M = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Yb}$). In the crystal structure, the M^{3+} cation is coordinated by eight oxygen atoms in the shape of a distorted square antiprism. Out of these polyhedra a mesh-like $[\text{M}_2\text{O}_{16}]^{14-}$ layer parallel to the (001) plane is built via three common edges. The $[\text{Te}_2\text{O}_{11}]^{6-}$ double layers in turn build two tellurium-oxygen chains crosswise to each other. The construction of the tellurium-oxygen partial structure is, however, only possible taking the secondary Te–O contacts into consideration. In most oxotellurates(IV), three oxygen atoms are covalently bound to the Te atoms ($d(\text{Te}–\text{O}) \approx 180 – 200 \text{ pm}$; ψ^1 tetrahedron). Another oxygen atom is found in the near vicinity at a distance of 230 to 280 pm. The significance of such secondary interactions for the stability of the crystal structures was recognized recently in theoretical as well as experimental investigations. All oxygen atoms with distances smaller than 280 pm are counted to the secondary coordination sphere. This limit may seem somewhat arbitrary but it accounts very well for the Te–O partial structure. The coordination sphere for the tellurium center is a ψ^1 trigonal bipyramidal including the stereochemically active electron pair (“lone pair”). A description of the crystal structure is also possible without this partial structure, however in the $[\text{TeO}_{3+1}]^{4-}$ polyhedra above and below the meshes of $[\text{M}_2\text{O}_{10}]^{14-}$ layers are linked via $\text{Te}_2\text{O}_6\text{Te}_2$ contacts only.

Key words: Oxotellurates(IV), Lanthanides, Crystal Structures

Einleitung

Die Lanthanid(III)-Oxotellurate(IV) der Zusammensetzung $M_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ sind zwar schon seit längerem nahezu vollständig bekannt [1, 2] und auch einige Eigenschaften, wie zum Beispiel ihr magnetisches Verhalten, wurden bereits untersucht [3] bzw. werden weiterhin erforscht [4]. Die kristallographische und strukturelle Charakterisierung erfolgte jedoch zunächst nur anhand von mikrokristallinen Pulverproben. Erst die Gewinnung von $\text{Nd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ in einkristalliner Form verifizierte die Strukturbeschreibung in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle [5]. Allerdings führte die direkte Umsetzung von Nd_2O_3 mit TeO_2 im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis primär nur zu mikrokristallinem Pulver, obwohl die feinverriebene und zusammengepresste Mischung mehrmals an Luft für 24 Stunden auf 650 – 720 °C erhitzt worden war. Erst eine Um-

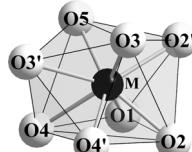


Abb. 1. Koordinationspolyeder um M^{3+} .

kristallisation erbrachte dann schließlich auch Einkristalle. Hierzu wurde das frisch bereitete $\text{Nd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ -Pulver mit TeO_2 als Flussmittel im molaren Verhältnis von 1 : 10 vermischt, für 1 Stunde an Luft auf 850 °C erhitzt und mit einer Geschwindigkeit von 5 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt [5].

Weber fand später mit dem Einsatz von CsCl als Flussmittel eine zuverlässige und einfache Methode zur Gewinnung von Einkristallen und demonstrierte dies mit der Synthese von einkristallinem $\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ [6]. Die nächste Frage bestand nun

Tab. 1. Kristallographische Daten für die Lanthanid(III)-Oxotellurate(IV) $M_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ ($M = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Yb}$) und ihre Bestimmung*. a) Kristallographische Daten. Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: $C2/c$ (Nr. 15), Zahl der Formeleinheiten: $Z = 4$.

Verbindung	Gitterkonstanten			V_m^1	D_x^2
	a (pm)	b (pm)	c (pm)		
$\text{La}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	1284,13(8)	528,31(3)	1645,32(9)	105,981(7)	161,55
$\text{Ce}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	1276,34(8)	525,62(3)	1639,08(9)	105,990(7)	159,14
$\text{Pr}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	1270,51(8)	523,46(3)	1632,79(9)	105,997(7)	157,15
$\text{Nd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	1265,20(8)	521,37(3)	1628,64(9)	106,023(7)	155,46
$\text{Sm}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	1256,09(8)	517,58(3)	1620,47(9)	106,045(7)	152,43
$\text{Eu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	1252,42(8)	516,29(3)	1616,13(9)	106,068(7)	151,18
$\text{Gd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	1249,18(8)	515,07(3)	1613,26(9)	106,096(7)	150,15
$\text{Tb}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	1245,63(8)	513,30(3)	1609,85(9)	106,102(7)	148,88
$\text{Dy}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	1241,36(8)	511,74(3)	1604,62(9)	106,131(7)	147,42
$\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	1238,27(8)	510,63(3)	1602,38(9)	106,159(7)	146,51
$\text{Er}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	1236,05(8)	509,52(3)	1599,81(9)	106,170(7)	145,69
$\text{Tm}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	1234,12(8)	507,85(3)	1597,04(9)	106,178(7)	144,73
$\text{Yb}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	1232,64(8)	506,71(3)	1593,90(9)	106,184(7)	143,94

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern 413651 ($\text{La}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$), 413652 ($\text{Ce}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$), 413653 ($\text{Pr}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$), 413654 ($\text{Nd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$), 413655 ($\text{Sm}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$), 413656 ($\text{Eu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$), 413657 ($\text{Gd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$), 413658 ($\text{Tb}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$), 413659 ($\text{Dy}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$), 413660 ($\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$), 413661 ($\text{Er}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$), 413662 ($\text{Tm}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$) und 413663 ($\text{Yb}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$) angefordert werden; ¹ molares Volumen (in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$); ² berechnete Dichte (in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Verbindung	Messbereich			Messgrenze	$F(000)$	Absorptionskoeffizient (μ/mm^{-1})
	$\pm h_{\max}$	$\pm k_{\max}$	$\pm l_{\max}$			
$\text{La}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	16	6	21	27,5	1640	18,56
$\text{Ce}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	16	6	21	27,4	1648	19,37
$\text{Pr}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	17	7	22	30,0	1656	20,23
$\text{Nd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	16	6	20	27,5	1664	21,07
$\text{Sm}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	18	7	24	32,0	1680	22,83
$\text{Eu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	16	6	20	27,5	1688	23,82
$\text{Gd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	16	6	20	27,6	1696	24,71
$\text{Tb}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	17	7	22	30,1	1704	25,80
$\text{Dy}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	18	7	24	33,2	1712	26,88
$\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	17	7	22	30,1	1720	27,95
$\text{Er}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	19	8	25	35,0	1728	29,10
$\text{Tm}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	16	6	20	27,6	1736	30,29
$\text{Yb}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	15	6	20	27,5	1744	31,46

Tab. 1. b) Messparameter: Messgerät κ -CCD (Fa. Nonius); verwendete Strahlung Mo-K α ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$; Graphit-Monochromator).

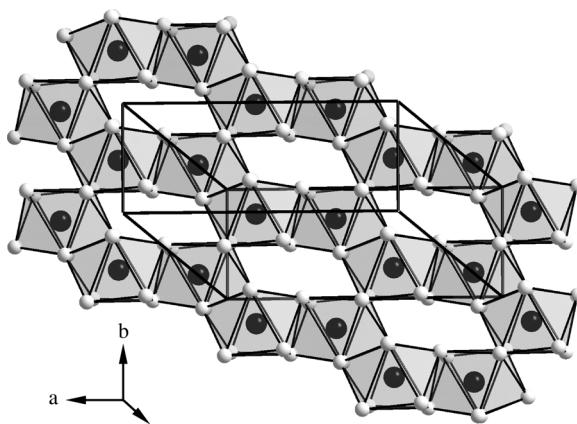


Abb. 2. Netzartige Schicht $[\text{M}_2\text{O}_{10}]^{14-}$ parallel (001).

darin, den Existenzbereich für diese Zusammensetzung möglichst lückenlos aufzuklären. Das Ergebnis dieser Bemühungen ist die Begründung einer isotypen Reihe für $M_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ von Lanthan bis Ytterbium auf der Basis von Einkristalldaten. Die anhand von Pulvern vermeintlich belegte Existenz von $\text{Lu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ [1] war hingegen nicht reproduzierbar. Bei entsprechenden Synthesen ergab sich neben der Hauptphase $\text{Lu}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ eine bis dahin noch unbekannte Zusammensetzung $\text{Lu}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ als Nebenphase. Dies gibt Anlass zur Vermutung, dass $\text{Lu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ wohl nicht stabil ist und statt dessen in zwei Phasen dismutiert. Darüber hinaus konnte parallel überprüft werden, ob die Darstellung von Vertretern des Formeltyps $M_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ in einkristalliner Form speziell mit jenen Lanthaniden, welche auch in der Oxidationsstufe +IV

Verbindung	Zahl der gemessenen Reflexe	davon symmetriee-unabhängig	R_{int}	R_{σ}	Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$
La ₂ Te ₄ O ₁₁	12948	1217	0,057	0,025	1123
Ce ₂ Te ₄ O ₁₁	10328	1194	0,053	0,030	1134
Pr ₂ Te ₄ O ₁₁	14773	1538	0,050	0,028	1350
Nd ₂ Te ₄ O ₁₁	10669	1178	0,045	0,023	1088
Sm ₂ Te ₄ O ₁₁	17486	1765	0,059	0,025	1684
Eu ₂ Te ₄ O ₁₁	10387	1150	0,040	0,022	1086
Gd ₂ Te ₄ O ₁₁	10398	1149	0,074	0,033	1004
Tb ₂ Te ₄ O ₁₁	15607	1454	0,061	0,031	1252
Dy ₂ Te ₄ O ₁₁	23649	1863	0,061	0,023	1756
Ho ₂ Te ₄ O ₁₁	15152	1434	0,060	0,025	1339
Er ₂ Te ₄ O ₁₁	15881	2129	0,071	0,043	1667
Tm ₂ Te ₄ O ₁₁	10934	1113	0,084	0,039	1057
Yb ₂ Te ₄ O ₁₁	11818	1106	0,064	0,030	892

Verbindung	R_1	R_1 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	wR_2	Goodness of Fit (GooF)	Extinktion (g)	Restelektronendichte (ρ in $e^- \cdot 10^6 \text{ pm}^{-3}$) max.	Restelektronendichte (ρ in $e^- \cdot 10^6 \text{ pm}^{-3}$) min.
La ₂ Te ₄ O ₁₁	0,024	0,021	0,056	1,074	0,0047(1)	1,29	-1,65
Ce ₂ Te ₄ O ₁₁	0,019	0,018	0,042	1,054	0,00109(4)	0,75	-0,98
Pr ₂ Te ₄ O ₁₁	0,025	0,020	0,043	1,062	0,00246(5)	0,74	-0,99
Nd ₂ Te ₄ O ₁₁	0,017	0,015	0,036	1,061	0,0168(3)	0,74	-0,81
Sm ₂ Te ₄ O ₁₁	0,019	0,018	0,042	1,132	0,0209(3)	1,06	-1,93
Eu ₂ Te ₄ O ₁₁	0,017	0,016	0,038	1,096	0,0067(1)	0,61	-0,84
Gd ₂ Te ₄ O ₁₁	0,027	0,022	0,048	1,041	0,00121(4)	0,82	-0,79
Tb ₂ Te ₄ O ₁₁	0,031	0,023	0,043	1,064	0,00399(6)	0,87	-1,23
Dy ₂ Te ₄ O ₁₁	0,024	0,022	0,055	1,079	0,00313(7)	1,11	-2,97
Ho ₂ Te ₄ O ₁₁	0,023	0,021	0,051	1,065	0,0114(2)	1,39	-1,78
Er ₂ Te ₄ O ₁₁	0,046	0,032	0,065	1,040	0,00095(4)	1,93	-2,81
Tm ₂ Te ₄ O ₁₁	0,024	0,023	0,054	1,069	0,00184(5)	1,02	-1,39
Yb ₂ Te ₄ O ₁₁	0,037	0,023	0,039	0,970	0,00098(2)	0,74	-0,78



Abb. 3. Koordinationspolyeder um Te1 und Te2.

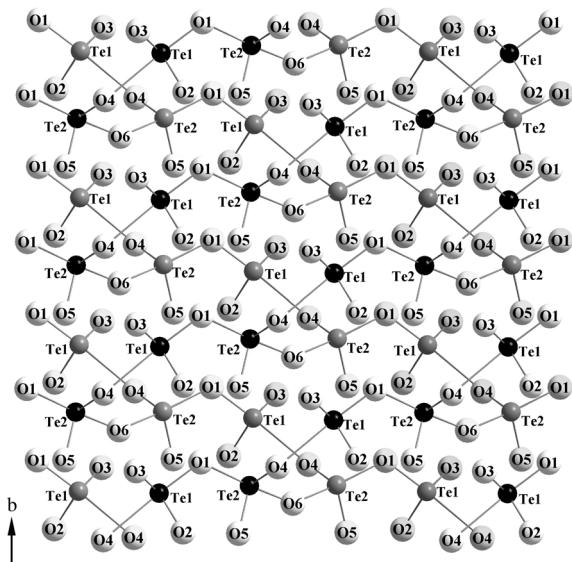
aufzutreten pflegen (also $M = \text{Ce}, \text{Pr}$ und Tb) ähnlich problematisch wie bei der Synthese der mikrokristallinen Pulver sein würde [2]. Das war nicht der Fall.

Experimenteller Teil

Die Verbindungen der Zusammensetzung $M_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ ließen sich unter Verwendung von Pulvermischungen aus $M_2\text{O}_3$ ($M = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Yb}$) und TeO_2 im molaren Verhältnis 1 : 4 unter Zugabe von CsCl als Flussmittel in 10-fachem Überschuss phasenrein darstellen. Nach Deposition der Edukte in einer Quarzglasampulle und Evakuierung (Restdruck ca. $5 \cdot 10^{-4}$ mbar) und Abschmelzen derselben erfolgte die thermische Behandlung in einem Muffelofen durch Aufheizen auf 800 °C innerhalb von 5 Stunden. Daran schloss sich ein Tempern über einen Zeitraum von 5 Tagen an, bevor zweimal mit einer Rate von 150 °C pro 98 Stunden

Tab. 1. c) Datenreduktion. Datenkorrekturen mittels Untergrund-, Polarisation- und Lorentzfaktoren; numerische Absorptionskorrektur Programm X-SHAPE [10].

Tab. 1. d) Strukturlösung und -verfeinerung. Programme SHELLS-97 [11] und SHELLX-97 [11], Streufaktoren nach International Tables, Vol. C [12].

Abb. 4. $\{[\text{Te}_4\text{O}_{11}]^{6-}\}$ -Doppelschicht der Oxotellurat(IV)-Teilstruktur parallel (001).

mit einem dazwischen geschalteten Plateau von 10 Stunden bei 650 °C abgekühlt wurde. Da unterhalb von 500 °C keine

Tab. 2. Atomkoordinaten und Koeffizienten der isotropen Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} = 1/3[U_{22} + 1/\{\sin^2 \beta(U_{11} + U_{33} + U_{13} \cos \beta)\}]$ (in pm²) für $M_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ (M , Te1 und Te2 sowie O1 – O5 in $8f(x, y, z; O6 \text{ in } 4e(0, y, 1/4))$).

M	$M = \text{La}$	$M = \text{Ce}$	$M = \text{Pr}$	$M = \text{Nd}$	$M = \text{Sm}$	$M = \text{Eu}$	$M = \text{Gd}$	$M = \text{Tb}$	$M = \text{Dy}$	$M = \text{Ho}$	$M = \text{Er}$	$M = \text{Tm}$	$M = \text{Yb}$		
M	x/a 0,11918(2) y/b 0,25618(4) z/c 0,03817(1)	$0,11902(2)$ $0,25578(3)$ $0,03791(1)$	$0,11912(1)$ $0,25503(3)$ $0,03775(1)$	$0,11888(1)$ $0,25429(2)$ $0,03731(1)$	$0,11899(2)$ $0,25356(4)$ $0,03721(1)$	$0,11902(2)$ $0,25334(3)$ $0,03717(2)$	$0,11909(1)$ $0,25270(3)$ $0,03670(2)$	$0,11915(2)$ $0,25253(3)$ $0,03665(2)$	$0,11919(1)$ $0,25209(4)$	$0,11930(2)$ $0,25209(4)$	$0,11953(2)$				
Te1	U_{eq} 99(1) x/a 0,13035(3) y/b 0,27697(6) z/c 0,37131(2)	90(1) 88(1) 85(1) 83(1) 84(1) 0,11889(3) 0,73247(6) 0,20391(2)	0,03791(1) 0,12999(3) 0,12967(2) 0,27797(5) 0,27716(5) 0,37158(2) 0,11931(3) 0,73150(5) 0,20329(2)	0,03775(1) 0,12951(3) 0,12903(2) 0,27758(6) 0,27824(5) 0,37237(1) 0,11975(2) 0,73008(5) 0,20294(1)	0,03731(1) 0,12951(3) 0,12874(3) 0,27763(6) 0,27824(5) 0,37259(2) 0,11993(3) 0,72901(6) 0,20294(1)	0,03721(1) 0,12951(3) 0,12858(3) 0,27757(7) 0,27805(6) 0,37293(2) 0,12095(3) 0,72607(7) 0,20247(2)	0,03721(1) 0,12951(3) 0,12874(3) 0,27757(7) 0,27805(6) 0,37293(2) 0,12131(3) 0,72554(6) 0,20151(2)	0,03680(1) 0,12770(3) 0,12795(2) 0,27832(5) 0,27816(7) 0,37308(2) 0,12146(2) 0,72448(5) 0,20084(2)	0,03671(1) 0,12750(2) 0,12770(3) 0,27832(5) 0,27816(7) 0,37324(2) 0,12162(3) 0,72406(7) 0,20047(2)	0,03670(2) 0,12750(2) 0,12770(3) 0,27832(5) 0,27816(7) 0,37340(2) 0,12181(2) 0,72344(6) 0,20019(2)	0,03670(2) 0,12750(2) 0,12770(3) 0,27832(5) 0,27816(7) 0,37360(3) 0,12205(3) 0,72335(8) 0,19992(2)	0,03665(2) 0,12692(3) 0,12692(3) 0,27746(7) 0,27746(7) 0,37377(3) 0,12230(3) 0,72377(7) 0,19959(3)	0,119(1) 0,12692(3) 0,12692(3) 0,27746(7) 0,27746(7) 0,37377(3) 0,12230(3) 0,72377(7) 0,19959(3)		
O1	x/a 0,2481(2) y/b 0,0671(4) z/c 0,3704(1)	0,2486(2) 0,0666(4) 0,3702(1)	0,2492(2) 0,0650(4) 0,3705(1)	0,2495(2) 0,0642(4) 0,3708(1)	0,2498(2) 0,0654(4) 0,3709(1)	0,2503(2) 0,0661(4) 0,3710(1)	0,2501(2) 0,0662(6) 0,3706(2)	0,2505(2) 0,0661(5) 0,3713(2)	0,2505(2) 0,0660(5) 0,3717(2)	0,2512(2) 0,0598(5) 0,3716(2)	0,2517(2) 0,0590(6) 0,3718(2)	0,2613(3) 0,0565(6) 0,3717(3)			
O2	x/a 0,2060(2) y/b 0,5383(4) z/c 0,4401(1)	0,2062(2) 0,5401(4) 0,4411(1)	0,2064(2) 0,5387(4) 0,4420(1)	0,2071(2) 0,5398(4) 0,4426(1)	0,2069(2) 0,5402(4) 0,4439(1)	0,2075(2) 0,5413(4) 0,4446(1)	0,2077(2) 0,5420(6) 0,4455(2)	0,2074(2) 0,5423(4) 0,4460(2)	0,2073(2) 0,5421(5) 0,4463(2)	0,2074(2) 0,5442(5) 0,4469(2)	0,2072(2) 0,5448(6) 0,4469(2)	0,2069(2) 0,5453(6) 0,4469(3)	0,2062(3) 0,5453(6) 0,4469(3)		
O3	x/a 0,0735(2) y/b 0,1269(4) z/c 0,4524(1)	0,0734(2) 0,1238(4) 0,4531(1)	0,0724(2) 0,1216(4) 0,4529(1)	0,0722(2) 0,1194(4) 0,4535(1)	0,0724(2) 0,1167(4) 0,4534(1)	0,0709(2) 0,1146(4) 0,4534(1)	0,0703(2) 0,1134(6) 0,4535(2)	0,0705(2) 0,1120(5) 0,4543(2)	0,0701(2) 0,1109(4) 0,4541(1)	0,0698(2) 0,1094(5) 0,4547(2)	0,0697(2) 0,1091(5) 0,4548(2)	0,0690(2) 0,1091(5) 0,4547(2)	0,0694(2) 0,1049(6) 0,4548(2)		
O4	x/a 0,4724(2) y/b 0,1001(4) z/c 0,3970(1)	0,4726(2) 0,0977(4) 0,3976(1)	0,4732(2) 0,0956(4) 0,3987(1)	0,4734(2) 0,0942(4) 0,3993(1)	0,4739(2) 0,0908(4) 0,4008(1)	0,4744(2) 0,0894(4) 0,4014(1)	0,4743(2) 0,0894(6) 0,4019(2)	0,4745(2) 0,0877(5) 0,4025(2)	0,4749(2) 0,0853(5) 0,4032(1)	0,4749(2) 0,0848(5) 0,4037(2)	0,4749(2) 0,0827(6) 0,4047(2)	0,4749(2) 0,0824(6) 0,4044(3)	0,4749(2) 0,0824(6) 0,4044(3)		
O5	x/a 0,3533(2) y/b 0,5533(4) z/c 0,3258(1)	0,3531(2) 0,5553(4) 0,3269(1)	0,3526(2) 0,5546(4) 0,3273(1)	0,3522(2) 0,5562(4) 0,3278(1)	0,3517(2) 0,5561(4) 0,3291(1)	0,3516(2) 0,5567(6) 0,3296(2)	0,3515(2) 0,5587(5) 0,3297(2)	0,3511(2) 0,5582(5) 0,3307(1)	0,3514(2) 0,5580(5) 0,3311(2)	0,3509(2) 0,5582(5) 0,3317(2)	0,3510(2) 0,5586(6) 0,3317(3)	0,3504(3) 0,5586(6) 0,3317(3)			
O6	x/a 0,8542(6) y/b 0,8544(6) z/c 0,2157(7)	0,8534(6) 0,8544(6) 189(6)	0,8532(5) 0,8532(5) 192(7)	0,8539(6) 0,8539(6) 185(7)	0,8541(7) 0,8541(7) 168(5)	0,8523(9) 0,8523(9) 182(7)	0,8524(8) 0,8524(8) 175(9)	0,8533(6) 0,8533(6) 175(9)	0,8538(8) 0,8538(8) 144(6)	0,8532(9) 0,8532(9) 139(7)	0,8532(9) 0,8532(9) 182(9)	0,8532(9) 0,8532(9) 168(10)	0,8532(9) 0,8532(9) 196(12)		

Tab. 3. Ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) in den Lanthanid(III)-Oxotelluraten(IV) $M_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$.

	$M = \text{La}$	$M = \text{Ce}$	$M = \text{Pr}$	$M = \text{Nd}$	$M = \text{Sm}$	$M = \text{Eu}$	$M = \text{Gd}$	$M = \text{Tb}$	$M = \text{Dy}$	$M = \text{Ho}$	$M = \text{Er}$	$M = \text{Tm}$	$M = \text{Yb}$
$M\text{-}05$	241,8(2)	239,0(2)	237,7(2)	236,5(2)	233,4(2)	231,3(2)	229,7(3)	228,5(3)	227,0(2)	225,3(2)	224,5(3)	222,4(3)	220,8(2)
$M\text{-}03$	244,4(2)	241,0(2)	239,0(2)	236,4(2)	233,5(2)	232,5(2)	231,2(3)	230,1(3)	228,4(2)	227,4(2)	226,1(3)	225,4(3)	224,8(3)
$M\text{-}02$	245,3(2)	242,5(2)	240,7(2)	239,4(2)	236,0(2)	234,6(2)	234,3(3)	231,9(3)	230,9(2)	230,1(2)	228,6(3)	227,0(3)	225,7(3)
$M\text{-}02'$	246,0(2)	244,1(2)	243,0(2)	241,1(2)	239,6(2)	237,9(2)	236,2(3)	236,6(2)	234,9(2)	234,1(2)	233,8(3)	233,8(3)	233,8(3)
$M\text{-}04$	254,0(2)	252,8(2)	250,8(2)	249,3(2)	245,8(2)	244,8(2)	244,5(3)	242,9(3)	240,6(2)	240,2(3)	239,6(3)	237,7(3)	238,1(3)
$M\text{-}01$	255,2(2)	252,9(2)	251,0(2)	249,5(2)	247,7(2)	246,3(2)	246,3(3)	244,5(3)	243,7(2)	242,5(2)	242,1(3)	240,8(3)	239,8(3)
$M\text{-}03'$	261,2(2)	259,5(2)	257,7(2)	256,3(2)	253,2(2)	251,9(2)	251,5(3)	250,7(3)	249,7(2)	249,0(2)	247,8(2)	247,9(3)	247,5(3)
$M\text{-}04'$	266,7(2)	264,7(2)	262,3(2)	260,6(2)	257,4(2)	255,9(2)	254,7(3)	253,4(3)	252,3(2)	251,1(3)	250,5(3)	249,6(3)	249,2(2)
Te1-O3	186,5(2)	187,0(2)	186,5(2)	187,1(2)	186,7(2)	187,2(2)	187,2(3)	186,6(3)	186,2(2)	186,7(2)	186,7(2)	187,0(3)	187,2(3)
Te1-O2	187,8(2)	187,9(2)	187,7(2)	187,9(2)	187,4(2)	188,3(2)	187,7(3)	188,4(3)	187,4(2)	187,3(3)	187,8(3)	187,6(3)	187,8(3)
Te1-O1	187,8(2)	188,3(2)	188,6(2)	188,6(2)	188,6(2)	189,2(2)	188,8(3)	189,6(3)	189,4(2)	189,8(2)	189,9(3)	190,5(3)	190,6(3)
Te1-O4	277,1(2)	274,1(2)	272,1(2)	270,4(2)	266,9(2)	265,4(2)	265,4(3)	262,5(3)	261,6(2)	260,6(2)	259,8(3)	258,6(3)	257,2(3)
Te2-O5	182,6(2)	183,3(2)	183,0(2)	182,9(2)	183,3(2)	183,0(2)	183,3(3)	183,7(3)	183,5(2)	183,4(3)	183,7(3)	183,6(3)	183,3(2)
Te2-O4	188,4(2)	188,1(2)	188,8(2)	188,5(2)	189,1(2)	189,6(2)	189,8(3)	189,8(3)	189,5(2)	189,6(2)	189,2(3)	190,0(3)	189,7(2)
Te2-O6	198,9(1)	199,1(1)	199,2(1)	199,3(1)	199,6(1)	199,8(1)	199,6(2)	200,4(2)	200,1(1)	200,5(1)	200,6(2)	200,8(1)	200,8(1)
Te2-O1	251,5(2)	248,3(2)	246,1(2)	244,5(2)	241,2(2)	239,8(2)	238,4(3)	237,0(3)	236,0(2)	234,9(2)	233,7(3)	232,8(3)	232,9(3)
$O1\text{-Te1-O2}$	98,9(1)	99,0(1)	98,7(1)	98,6(1)	98,6(1)	98,5(1)	98,4(1)	98,5(1)	98,4(1)	98,3(1)	98,4(1)	98,4(1)	98,8(1)
$O2\text{-Te1-O3}$	96,9(1)	97,0(1)	97,1(1)	97,2(1)	97,3(1)	97,5(1)	97,5(1)	97,7(1)	97,9(1)	97,8(1)	97,9(1)	97,8(1)	97,9(1)
$O1\text{-Te1-O3}$	103,3(1)	102,9(1)	103,0(1)	102,6(1)	102,5(1)	102,6(1)	102,6(1)	102,3(1)	102,1(1)	101,9(1)	102,1(1)	101,8(1)	101,7(1)
$O4\text{-Te1-O2}$	74,6(1)	74,7(1)	74,6(1)	74,8(1)	74,7(1)	74,7(1)	74,7(1)	74,5(1)	74,7(1)	74,6(1)	74,5(1)	74,5(1)	74,2(1)
$O4\text{-Te1-O3}$	72,9(1)	73,2(1)	73,0(1)	73,1(1)	72,8(1)	72,8(1)	73,0(1)	73,0(1)	72,8(1)	72,9(1)	72,8(1)	72,8(1)	73,1(1)
$O4\text{-Te1-O1}$	171,7(1)	171,8(1)	171,4(1)	171,2(1)	171,0(1)	170,8(1)	170,9(1)	170,5(1)	170,5(1)	170,2(1)	170,3(1)	170,1(1)	170,3(1)
$O4\text{-Te2-O6}$	95,7(1)	95,8(1)	96,0(1)	96,1(1)	96,1(1)	96,1(1)	96,1(1)	96,1(1)	96,1(1)	96,5(1)	96,4(1)	96,6(1)	96,3(1)
$O5\text{-Te2-O6}$	91,7(1)	91,5(1)	91,6(1)	91,5(1)	91,4(1)	91,2(1)	91,4(2)	90,7(1)	91,2(1)	91,1(1)	91,1(2)	91,0(2)	91,1(2)
$O4\text{-Te2-O5}$	103,3(1)	103,2(1)	103,3(1)	103,3(1)	103,3(1)	103,3(1)	103,3(1)	102,9(1)	103,4(1)	103,2(1)	103,0(1)	103,2(1)	103,5(1)
$O1\text{-Te2-O4}$	77,5(1)	77,6(1)	77,5(1)	77,4(1)	77,5(1)	77,7(1)	77,6(1)	77,4(1)	77,4(1)	77,5(1)	77,2(1)	77,6(1)	77,6(1)
$O1\text{-Te2-O5}$	89,0(1)	89,2(1)	89,3(1)	89,5(1)	89,7(1)	89,6(1)	90,1(1)	89,8(1)	90,0(1)	89,8(1)	90,2(1)	90,4(1)	90,4(1)
$O1\text{-Te2-O6}$	173,2(1)	173,4(1)	173,3(1)	173,5(1)	173,6(1)	173,8(1)	173,9(1)	173,9(1)	173,9(1)	174,0(2)	173,9(1)	173,9(1)	173,8(1)

Tab. 4. Motive der gegenseitigen Zuordnung in den Lanthanid(III)-Oxotelluraten(IV) $M_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$.

	O1	O2	O3	O4	O5	O6	CN
M	1/1	2/2	2/2	2/2	1/1	0/0	8
Te1	1/1	1/1	1/1	0+1/0+1	0/0	0/0	3+1
Te2	0+1/0+1	0/0	0/0	1/1	1/1	1/2	3+1
CN	2+1	3	3	3+1	2	2	

merkliche Reaktion und auch kein Kristallwachstum mehr zu erwarten war, erfolgte die abschließende Abkühlung auf Raumtemperatur zügig.

Die Oxotellurate $\text{Pr}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ und $\text{Tb}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ resultierten aus Versuchen zur Gewinnung von PrTe_2O_6 bzw. TbTe_2O_6 analog zu CeTe_2O_6 [7]. Für die Darstellung wurden Pulvermischungen aus Pr_6O_{11} , TeO_2 und TeO_3 im molaren Verhältnis 1 : 11 : 1 bzw. $\text{Tb}_4\text{O}_7 : \text{TeO}_2 : \text{TeO}_3 = 1 : 7 : 1$ unter Zugabe von CsCl in 15-fachem Überschuss bereitet. Diese wurde jeweils in einer evakuierten Quarzglasampulle (Restdruck ca. 10^{-3} mbar) aufrecht stehend innerhalb von 5 Stunden auf 750 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 4 Tage lang getempert, bevor eine stetige Absenkung der Temperatur auf 500 °C innerhalb von 4 weiteren Tagen erfolgte. Dann wurde der Muffelofen abgeschaltet. Nach Aufarbeitung dieser Ansätze zeigte sich jedoch, dass die Darstellung der angestrebten Verbindungen fehlgeschlagen war. Das zur vollständigen *in-situ*-Oxidation von Pr_6O_{11} zu PrO_2 bzw. Tb_4O_7 zu TbO_2 eingesetzte TeO_3 erfüllte diese Funktion also nicht und bildete statt dessen mit den in der CsCl -Schmelze vorhandenen Cs^+ -Kationen und TeO_2 quantitativ das gemischtsvalente Oxotellurat CsTe_2O_6 (triagonale Modifikation: $\{\text{(Cs}^+)\}_2(\text{Te}^{4+})(\text{Te}^{6+})_3(\text{O}^{2-})_{12}\}$ [8]; vgl. aber auch [9] bezüglich einer kubischen Modifikation). Wahrscheinlich wirkt sich die Gegenwart von Cl^- -Anionen negativ auf die Versuche zur Stabilisierung von Pr^{4+} bzw. Tb^{4+} aus. Stattdessen stellten die annähernd vierwertigen Praseodym- bzw. Terbiumoxide ihre Oxidationskraft unter Beweis und bildeten mit dem verbliebenen TeO_2 fast reinphasig $\text{Pr}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ bzw. $\text{Tb}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. Die Darstellung von $\text{Ce}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ erfolgte gezielter. Durch Umsetzung von CeO_2 mit metallischem Cer in entsprechender stöchiometrischer Menge (molares Verhältnis 3 : 1) wurde in einer Tantal-Ampulle Ce_2O_3 hergestellt und mit TeO_2 im molaren Verhältnis 1 : 4 unter Einsatz von CsCl als Flussmittel im 5-fachen Überschuss in einer evakuierten Quarzglasampulle (Restdruck ca. $3 \cdot 10^{-4}$ mbar) bei 800 °C umgesetzt. Die Abkühlphase gestaltete sich wie oben bei der gezielten Darstellung anderer $M_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ -Vertreter beschrieben. Die Hauptmenge des Produkts fiel als Sublimat oberhalb des Regulus an. Seine pulvendiffraktometrische Untersuchung ließ neben den Majoritätsphasen CeTe_2O_6 und $\text{Ce}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ (beide monoklin) auf die Anwesenheit von kubischem CsTe_2O_6 und CeO_2 schließen. Das eingesetzte Ce_2O_3 enthielt also entweder noch Reste an CeO_2 oder wurde vom

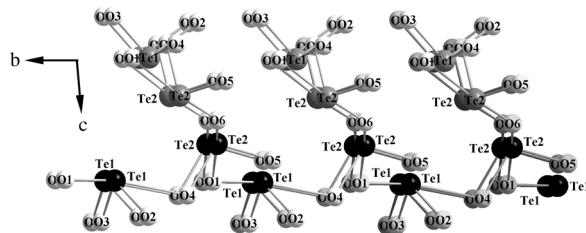


Abb. 5. Ketten der Oxotellurat(IV)-Doppelschicht mit Blick längs [100].

anwesenden TeO_2 teilweise wieder reoxidiert. Der Regulus dagegen bestand neben CsCl nur noch aus nicht umgesetztem TeO_2 .

Einkristalle von $M_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ konnten überwiegend im Sublimat knapp oberhalb des Schmelzkuchens beobachtet werden. Bezuglich ihres Habitus zeigten sie sich von wechselhafter Gestalt. So wurden neben plattenförmigen Einkristallen auch Nadeln angetroffen. Überwiegend waren jedoch kaum erhabene, polyedrische Einkristalle mit wenigen Flächen und rechteckigem Grundriss aufzufinden. Die Untersuchung der hydrolysebeständigen, transparenten und je nach eingesetztem Lanthanid eingefärbten Kristalle (La, Eu – Dy, Yb: farblos; Ce, Sm: gelb; Pr: grün; Nd: violett; Ho: honigfarben; Er: blassrosa; Tm: fahlgrün) ergab neben der Zusammensetzung $M_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ stets eine monokline Metrik in der Raumgruppe $C2/c$ ($Z = 4$). Aus diesen Arbeiten resultierte somit ausgehend von $\text{Nd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ [5] die Begründung einer auf röntgenographischen Einkristalldaten basierenden isostrukturellen Reihe $M_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ für $M = \text{La} – \text{Nd}, \text{Sm} – \text{Yb}$.

Strukturbeschreibung und Diskussion

In der Kristallstruktur des Verbindungstyps $M_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ ($M = \text{La} – \text{Nd}, \text{Sm} – \text{Yb}$) existiert nur eine einheitliche Lanthanid-Lage ($8f$). Auf dieser wird das M^{3+} -Kation durch acht Sauerstoffatome in Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas koordiniert (Abb. 1). Die M –O-Abstände variieren dabei von 242–267 pm für $\text{La}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ bis 221–249 pm für $\text{Yb}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ (s. Tab. 3) und zeichnen den abnehmenden Ionenradius des Lanthanid-Kations mit zunehmender Ordnungszahl nach. Die Verknüpfung der $[\text{MO}_8]$ -Polyeder erfolgt über die drei Sauerstoffketten ($\text{O}_2-\text{O}_2'$, $\text{O}_3-\text{O}_3'$ und $\text{O}_4-\text{O}_4'$), wodurch sich ein Netz parallel zur (001)-Ebene ausbildet (Abb. 2), das gemäß der *Niggli*-Schreibweise als $\frac{2}{3}\{[\text{M}(\text{O}1)_{1/1}(\text{O}2)_{2/2}(\text{O}3)_{2/2}(\text{O}4)_{2/2}(\text{O}5)_{1/1}]_2^{14-}\}$ zu formulieren ist (vgl. Tab. 4).

Die Telluratome hingegen besetzen zwei unterschiedliche allgemeine Lagen der *Wyckoff*-Notation

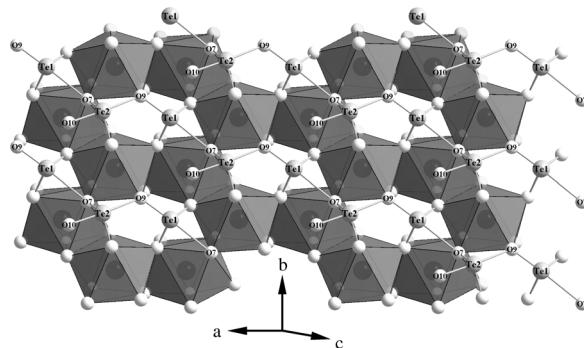


Abb. 6. Auffüllung der Maschen des $2\infty\{[M_2O_{10}]^{14-}\}$ -Netzes durch Te1 und Te2.

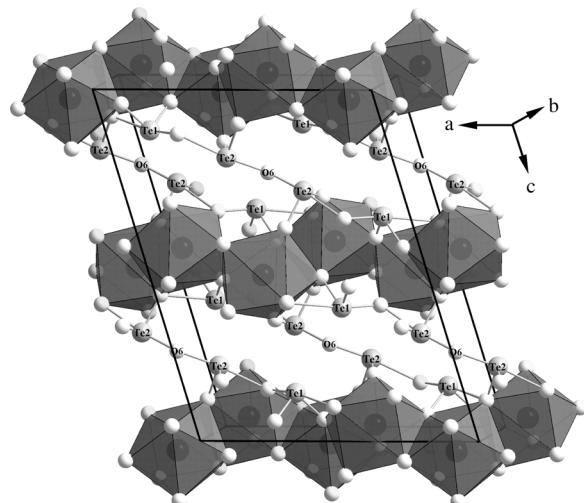


Abb. 7. Verknüpfung der $2\infty\{[M_2O_{10}]^{14-}\}$ -Netze über (Te2–O6–Te2)-Brücken.

8f. Beide werden durch je drei Sauerstoffatome in kurzen Abständen (186–191 für Te1 bzw. 183–201 pm für Te2) und einem vierten, deutlich weiter entfernten Sauerstoffatom (253–277 bzw. 233–252 pm, s. Tab. 3.3.5) koordiniert (Abb. 3). Die Grundlage für die Tellur-Sauerstoff-Teilstruktur kann in zwei Tellur-Sauerstoff-Ketten gesehen werden, von denen die eine (Te1–O1–Te2–O4–Te1) in [100]-Richtung und die andere (Te1–O4–Te2–O1–Te1) in [010]-Richtung verläuft. Beide Ketten bilden unter Verknüpfung aller Te2 über O6 (Te2–O6–Te2-Brücken) eine Doppelschicht aus, was insgesamt für Te1 eine Anbindung über Sauerstoff an zwei andere und für Te2 sogar an drei andere Telluratome bedeutet (s. Abb. 4).

Die restlichen Sauerstoffatome (O2 und O3 als Terminalliganden von Te1 sowie O4 und O5 als solche von Te2) koordinieren nur je einmal an Tellur und

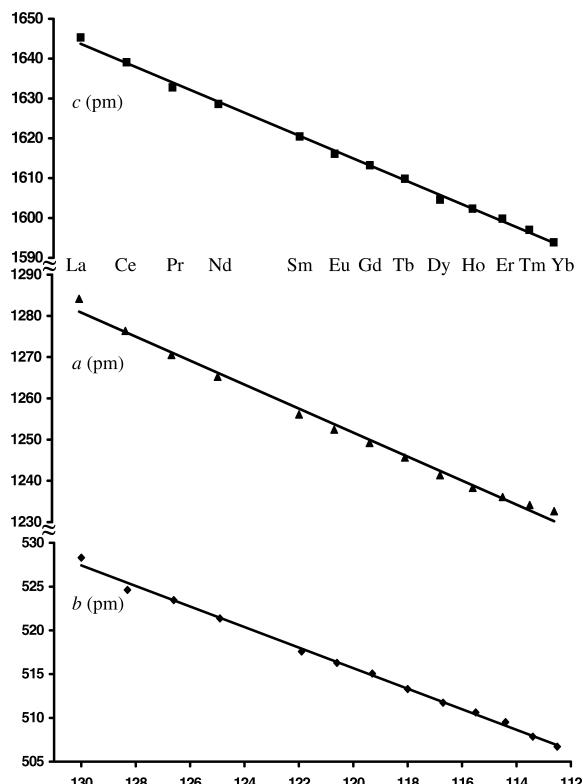


Abb. 8. Auftragung der Einkristall-Gitterkonstanten der Lanthanid(III)-Oxotellurate (IV) $M_2Te_4O_{11}$ ($M = La - Nd, Sm - Yb$) gegen den M^{3+} -Ionenradius [13] der Lanthanid(III)-Kationen.

Lanthanid. Bemerkenswert hierbei ist, dass O6 weder an $(Te1)^{4+}$ noch an M^{3+} , sondern ausschließlich an $(Te2)^{4+}$ angreift. Es ergibt sich somit insgesamt eine Oxotellurat(IV)-Doppelschicht $2\infty\{[Te_4O_{11}]^{6-}\}$ parallel (001) (Abb. 5). Diese beherbergt in ihrem Inneren die stereochemisch aktiven Inertelektronenpaare der Te^{4+} -Kationen ("lone pairs"). An der Koordination von Te1 und Te2 (ψ^1 -trigonale Bipyramiden) durch die nahen Sauerstoffatome ist diese stereochemische Aktivität leicht zu erkennen. Es ist daher anzunehmen, dass das lone pair nicht eine reine $5s^2$ - oder $5p^2$ -, sondern eher eine hybridisierte $5s^1p^1$ -Elektronenkonfiguration einnimmt.

Eine andere mögliche Beschreibung der Struktur vermeidet die Ausgliederung einer Tellur-Sauerstoff-Teilstruktur, da diese stark durch das Netz der $2\infty\{[M_2O_{10}]^{14-}\}$ -Teilstruktur interpenetriert wird. Statt dessen füllen jeweils zwei Te1-Atome jede Masche des $2\infty\{[M_2O_{10}]^{14-}\}$ -Netzes auf (Abb. 6), während zwei Te2-Atome ober- und unterhalb einer jeden Masche die

einzelnen Netze über O₆-Atome miteinander verbinden (Abb. 7).

Wie in Abbildung 8 dargestellt, wirkt sich der kleiner werdende Ionenradius des M^{3+} -Kations bei Durchlaufen der Lanthanidenreihe in einer stetigen Abnahme der Gitterkonstanten aus (“Lanthanidenkontraktion“). Die Metrik der Elementarzelle verkleinert sich ausgehend von La₂Te₄O₁₁ mit $a \approx 1272$, $b \approx 525$, $c \approx 1637$ pm sukzessive und annähernd linear bis hin zum Yb₂Te₄O₁₁ mit $a \approx 1233$, $b \approx 507$, $c \approx 1594$ pm (vgl. Tab. 1). Alle Achslängen sind hiervon gleichermaßen betroffen. Auffallend dabei ist allerdings die stetige Aufweitung des monoklinen β -Winkels von 105,98° ($M = \text{La}$) auf 106,18° ($M = \text{Yb}$), für die keine plau-

sible Erklärung gegeben werden kann, die jedoch aufgrund ihres geringen Betrages auch keine merklichen Auswirkungen hat. Über Oxotellurate(IV) der Lanthanide mit den Zusammensetzungen $M_2\text{Te}_3\text{O}_9$ ($M = \text{Dy}$ und Lu) [14] und $M_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ ($M = \text{Dy} – \text{Lu}$) [15] werden wir demnächst berichten.

Dank

Wir danken Herrn Dr. Falk Lissner und Herrn Dr. Ingo Hartenbach für die Einkristallmessungen am IPDS- bzw. Kappa-CCD-Einkristalldiffraktometer sowie dem Land Baden-Württemberg für die finanzielle Unterstützung durch Personal- und Sachmittel.

-
- [1] M. J. Redman, W. P. Binnie, J. R. Carter, J. Less-Common Met. **16**, 407 (1968).
 - [2] C. Parada, J. A. Alonso, I. Rasines, Inorg. Chim. Acta **111**, 197 (1986).
 - [3] M. L. Lopez, M. L. Veiga, F. Fernandez, A. Jerez, C. Pico, J. Less-Common Met. **166**, 367 (1990).
 - [4] I. Ijjaali, Ch. Flaschenriem, J. A. Ibers, J. Alloys Compds. **354**, 115 (2003).
 - [5] A. Castro, R. Enjalbert, D. Lloyd, I. Rasines, J. Galy, J. Solid State Chem. **85**, 100 (1990).
 - [6] F. A. Weber, Dissertation, Univ. Stuttgart (1999); F. A. Weber, S. F. Meier, Th. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem. **627**, 2225 (2001).
 - [7] S. F. Meier, Staatsexamensarbeit, Univ. Stuttgart (2000); S. F. Meier, F. A. Weber, R. J. Gläser, Th. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem. **627**, 2448 (2001).
 - [8] F. A. Weber, S. F. Meier, Th. Schleid, Z. Kristallogr. Suppl. **18**, 149 (2001).
 - [9] F. A. Weber, Th. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem. **626**, 1285 (2000); S. F. Meier, Th. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem. **628**, 2198 (2002).
 - [10] W. Herrendorf, H. Bärnighausen, Programm HABITUS, Gießen (1995).
 - [11] G. M. Sheldrick, Programmpaket SHELX-97, Göttingen (1997).
 - [12] Th. Hahn, A. J. C. Wilson (eds.), International Tables for Crystallography, Vol. C, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, Boston, London (1992).
 - [13] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A **32**, 751 (1976).
 - [14] S. F. Meier, Th. Schleid, Z. Kristallogr. Suppl. **19**, 113 (2002); Z. Anorg. Allg. Chem., in Vorbereitung.
 - [15] S. F. Meier, Th. Schleid, Z. Naturforsch., in Vorbereitung.