Quaternäre Strontium-Kupfer(I)-Lanthanoid(III)-Selenide mit Cer und Praseodym: $SrCuCeSe_3$ und $SrCuPrSe_3$, ein ungleiches Geschwisterpaar

Quaternary Strontium Copper(I) Lanthanoid(III) Selenides with Cerium and Praseodymium: $SrCuCeSe_3$ and $SrCuPrSe_3$, Unequal Brother and Sister

Sabine Strobel und Thomas Schleid

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

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Th. Schleid. Fax: +49(0)711/685-4241.
E-mail: schleid@iac.uni-stuttgart.de

Z. Naturforsch. **59b,** 985 – 991 (2004); eingegangen am 5. Juli 2004

Professor Kurt O. Klepp zum 60. Geburtstag gewidmet

Quaternary strontium copper(I) lanthanoid(III) selenides are formed by the oxidation of elemental strontium, copper and the corresponding lanthanoid with selenium. Orange to red needle-shaped single crystals of $SrCuPrSe_3$ and $SrCuCeSe_3$ have been synthesized by heating mixtures of Sr, Cu, Pr / Ce and Se with CsI as a flux in evacuated silica tubes to 800 °C for 7 d. Both compounds crystallize orthorhombically in space group *Pnma* with four formula units per unit cell, but with unlike lattice constants ($a = 1097.32(6)$, $b = 416.51(2)$, $c = 1349.64(8)$ pm for $SrCuPrSe_3$ and $a = 846.13(5)$, $b = 421.69(2)$, $c = 1663.42(9)$ pm for $SrCuCeSe_3$) and therefore different structure types. The Pr^{3+} cations in $SrCuPrSe_3$ are surrounded octahedrally by six Se^{2-} anions forming chains of edge-sharing $[PrSe_6]^{9-}$ octahedra that are joined by common vertices. Together with $[CuSe_4]^{7-}$ tetrahedra they form $[CuPrSe_3]^{2-}$ layers piled up parallel (001). Between those layers the Sr^{2+} cations are coordinated by seven Se^{2-} anions in the shape of capped trigonal prisms linking the structure in the third dimension. On the other hand in $SrCuCeSe_3$ the Ce^{3+} cations as well as the Sr^{2+} cations adopt a coordination number of seven. Since the bonding distances between cerium and selenium match with those of strontium and selenium the two crystallographically independent sites of these cations are occupied statistically by Ce^{3+} and Sr^{2+} with equal ratios. Nevertheless, there is a close structural relationship between $SrCuPrSe_3$ and $SrCuCeSe_3$. Similar to $SrCuPrSe_3$ where Cu^{+} and Pr^{3+} cations together with Se^{2-} anions form $[CuPrSe_3]^{2-}$ layers parallel (001), the Cu^{+} cations and $[(Ce1/Sr1)Se_7]^{11.5-}$ polyhedra in $SrCuCeSe_3$ build strongly puckered layers which are connected by $(Ce2)^{3+}/(Sr2)^{2+}$ cations. The copper selenium part in both compounds correlates as well, with $[CuSe_4]^{7-}$ tetrahedra linked by common vertices to form $[CuSe_3]^{5-}$ chains running along [010].

Key words: Lanthanides, Copper, Strontium, Selenides, Crystal Structures

Einleitung

Quaternäre Kupfer(I)-Selenide des Formeltyps $ACuMSe_3$ können entweder durch Einbau von zweiwertigen (A^{2+}-) sowie dreiwertigen (M^{3+}-) Kationen in ein $[CuSe_3]^{5-}$-Gerüst oder durch dessen Auffüllung mit ein- (A^{+}-) und vierwertigen (M^{4+}-) Kationen verwirklicht werden. Kombinationen aus A^{2+}- und M^{3+}-Kationen wären z. B. durch Erdalkalimetall(II)- und Selten-Erd-Metall(III)-Kationen zu erzielen, dagegen ermöglichen Alkalimetalle gemeinsam mit Vertretern der 4. Nebengruppe die A(I)-M(IV)-Variante. Während jedoch bislang quaternäre Erdalkalimetall(II)-Kupfer(I)-Selten-Erd-Metall(III)-Selenide des Formeltyps $ACuMSe_3$ nur mit (A =) Barium bekannt sind, existieren für die Alkalimetalle sowohl Natrium- als auch Kalium-, Rubidium- und Caesium-Verbindungen. Ungeachtet der unterschiedlichen Oxidationsstufen kristallisieren die bariumhaltigen Substanzen (z. B. $BaCuLaSe_3$ [1], $BaCuCeSe_3$ [2] und $BaCuGdSe_3$ [3]) wie auch die Alkalimetall-Verbindungen ($NaCuMSe_3$ [4, 5], $KCuMSe_3$ [6, 7], $RbCuMSe_3$ [7] und $CsCuMSe_3$ [3, 7] mit M = Zr, Hf) im orthorhombischen Kristallsystem mit einer kurzen Achse zwischen 380 und 430 pm, einer langen mit Werten von 1339 bis 1584 pm und

0932–0776 / 04 / 0900–0985 $ 06.00 © 2004 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 1. Kristallographische Daten für die quaternären Strontium-Kupfer(I)-Lanthanoid(III)-Selenide $SrCuMSe_3$ (M = Pr und Ce) und ihre Bestimmung.

Kristallographische Daten: Kristallsystem: orthorhombisch, Raumgruppe: *Pnma* (Nr. 62), $Z = 4$.

	Gitterkonstanten[a]			V_m[a]	D_x[a]
	a [pm]	b [pm]	c [pm]	[$cm^3\ mol^{-1}$]	[$g\ cm^{-3}$]
$SrCuPrSe_3$	1097,32(6)	416,51(2)	1349,64(8)	92,867(8)	5,696(5)
$SrCuCeSe_3$	846,13(5)	421,69(2)	1663,42(9)	89,293(8)	5,911(5)

Meßparameter: Meßgerät: κ-CCD (Fa. Bruker-Nonius), verwendete Strahlung: Mo-K_α (Graphitmonochromator), $\lambda = 71{,}07$ pm

	Meßbereich			Meßgrenze	F(000)	Absorptionskoeffizient
	$\pm h$	$\pm k$	$\pm l$	θ_{max} [°]		μ [mm]
$SrCuPrSe_3$	14	5	17	27,5	912	37,36
$SrCuCeSe_3$	10	5	21	27,5	908	38,29

Datenreduktion: Datenkorrekturen mittels Untergrund-, Polarisations- und Lorentzfaktoren; Numerische Absorptionskorrektur mittels X-SHAPE [23]

	Zahl der gemessenen Reflexe	davon symmetrie-unabhängig	R_{int}	R_σ	Zahl der Reflexe mit $\lvert F_o\rvert \geq 4\sigma(F_o)$
$SrCuPrSe_3$	7842	801	0,070	0,029	706
$SrCuCeSe_3$	6971	773	0,089	0,071	553

Strukturlösung und -verfeinerung: Programmpaket SHELX-97 [24], Streufaktoren nach International Tables, Vol. C [25]

	R_1	R_1 mit $\lvert F_o\rvert \geq 4\sigma(F_o)$	wR_2	Goodness of Fit (GooF)	Extinktion (g)	Restelektronendichte (ρ [$e^-\ 10^{-6}\ pm^{-3}$]) max.	min.
$SrCuPrSe_3$	0,032	0,024	0,051	1,060	0,0023(2)	0,96	−1,02
$SrCuCeSe_3$	0,089	0,051	0,074	1,018	0,0024(3)	1,77	−1,59

Tab. 2. Atomkoordinaten und Koeffizienten der thermischen Auslenkungsparameter (U / pm^2) für $SrCuMSe_3$ (M = Pr und Ce).

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}[a]	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
$SrCuPrSe_3$:											
Sr	4*c*	0,28274(7)	¼	0,99911(6)	163(2)	207(4)	124(4)	160(4)	0	−2(3)	0
Cu	4*c*	0,23510(9)	¼	0,72186(7)	199(3)	180(5)	213(5)	204(6)	0	−3(4)	0
Pr	4*c*	0,01616(4)	¼	0,23654(3)	134(1)	123(2)	114(2)	167(2)	0	5(2)	0
Se1	4*c*	0,26022(7)	¼	0,32886(6)	131(2)	127(4)	116(4)	150(4)	0	2(3)	0
Se2	4*c*	0,05103(7)	¼	0,61585(6)	133(2)	137(4)	126(4)	138(4)	0	1(3)	0
Se3	4*c*	0,40210(7)	¼	0,59977(6)	141(2)	160(4)	120(4)	143(4)	0	−13(3)	0
$SrCuCeSe_3$:											
Sr1 / Ce1[b]	4*c*	0,2566(2)	¼	0,96226(7)	146(4)	164(7)	154(7)	120(6)	0	1(5)	0
Cu	4*c*	0,1204(3)	¼	0,6340(2)	273(7)	295(14)	270(14)	256(12)	0	−12(10)	0
Ce2 / Sr2[c]	4*c*	0,0907(2)	¼	0,21367(7)	226(5)	246(8)	195(8)	236(8)	0	−16(6)	0
Se1	4*c*	0,3194(2)	¾	0,2805(1)	186(5)	192(9)	219(10)	148(9)	0	−5(8)	0
Se2	4*c*	0,9868(2)	¾	0,6001(1)	195(5)	205(9)	172(10)	208(10)	0	−15(7)	0
Se3	4*c*	0,3838(2)	¼	0,5708(1)	198(5)	152(9)	236(10)	206(9)	0	1(7)	0

[a] Einkristalldaten; weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der folgenden Hinterlegungsnummern angefordert werden: CSD-414181 für $SrCuPrSe_3$ und CSD-414180 für $SrCuCeSe_3$.

[a] $U_{eq} = \frac{1}{3}[U_{11} + U_{22} + U_{33}]$;
[b] Besetzungswahrscheinlichkeit für Sr^{2+} = 54(1) % und für Ce^{3+} = 46(1) %;
[c] Besetzungswahrscheinlichkeit für Ce^{3+} = 55(1) % und für Sr^{2+} = 45(1) %.

einer mittelgroßen, deren Werte je nach Radius der beteiligten Kationen zwischen 1016 und 1111 pm liegen.

Im Gegensatz zu den Kristallstrukturen von $BaCuGdSe_3$ sowie $KCuZrSe_3$, $RbCuMSe_3$ und $CsCuMSe_3$ (M = Zr, Hf), deren Symmetrie mit der Raumgruppe *Cmcm* übereinstimmt, sind die Verbindungen $BaCuLaSe_3$, $BaCuCeSe_3$, $KCuHfSe_3$, $NaCuZrSe_3$ und $NaCuHfSe_3$ weniger symmetrisch aufgebaut, so daß sie in der Raumgruppe *Pnma*, einer direkten Untergruppe von *Cmcm* [8] kristallisieren. Die schichtartigen $[CuMSe_3]$-Teilstrukturen der quaternären Natrium-Kupfer-Selenide sind jedoch trotz gleicher Raumgruppe und ähnlichen Gitterkonstanten *nicht* isotyp zu den Kalium-, Rubidium-, Caesium- und Barium-Verbindungen. Während in $BaCuMSe_3$ (M = La, Ce, Gd), $KCuZrSe_3$, $RbCuMSe_3$ und $CsCuMSe_3$ (M = Zr, Hf) die $[CuMSe_3]^{2-/1-}$-Schichten aus alternierend angeordneten Ketten von Kupfer-Selen-Tetraedern und solchen aus Übergangsmetall-Selen-Oktaedern

entstehen, bilden in den Natrium-Verbindungen Kupfer-Selen-Tetraeder- und Zirconium- bzw. Hafnium-Selen-Oktaeder Doppelketten, die abwechselnd angeordnet die $[CuMSe_3]^-$-Schichten erzeugen.

Um die strukturgebenden Merkmale und den Symmetrieaufbau der quaternären Erdalkalimetall-Kupfer(I)-Lanthanoid(III)-Selenide besser zu verstehen, sollte anhand der Strontium-Verbindungen $SrCuMSe_3$ (M = La – Nd, Sm, Gd – Lu) [9] die Abhängigkeit der Kristallstrukturen vom Ionenradius der Selten-Erd-Metall-Kationen (M^{3+}) näher untersucht werden. Wie zu erwarten, entsteht für die kleineren (schwersten) Lanthanide M = Lu – Ho die symmetrischere Kristallstruktur in der Raumgruppe *Cmcm*, während die $SrCuMSe_3$-Vertreter mit M = Dy – Gd, Sm, Nd – La in der Raumgruppe *Pnma* kristallisieren. Allerdings zeigt $SrCuCeSe_3$ (sowie $SrCuLaSe_3$) Gitterkonstanten, die auch unter Berücksichtigung der Lanthaniden-Kontraktion nicht mit jenen von $SrCuPrSe_3$ übereinstimmen, so daß $SrCuCeSe_3$ einen eigenen, neuen, jedoch mit $SrCuPrSe_3$ durchaus verwandten Strukturtyp ausbildet. Ein Vergleich der Kristallstrukturen $SrCuCeSe_3$ und $SrCuPrSe_3$ soll den Zusammenhang zwischen M^{3+}-Kationenradius und Änderung im strukturellen Aufbau näher beleuchten.

Experimenteller Teil

Die quaternären Strontium-Kupfer(I)-Lanthanoid(III)-Selenide vom Formeltyp $SrCuMSe_3$ mit M = Cer bzw. Praseodym entstehen aus den Elementen (Strontium: Chempur; 99,3 %; Kupfer: Aldrich; 99,999 % und Selten-Erd-Metall: Chempur; 99,9 %) durch Oxidation mit Selen (Chempur; 99,9 %). Werden die Edukte im molaren Verhältnis von 1 : 1 : 1 : 3 in Kieselglasampullen mit CsI (Chempur; 99,9 %) als Flußmittel für etwa eine Woche auf 800 °C erhitzt, so sind nach Auswaschen des Flußmittels mit Wasser hydrolysebeständige, gelb-orangefarbene bis rote, lattenförmige Kristalle isolierbar. Diese wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (κ-CCD, Fa. Bruker-Nonius) mittels Röntgenbeugung vermessen und anhand der gesammelten Reflexe die Kristallstrukturen bestimmt. Die Ergebnisse (kristallographische Daten zur Messung und Strukturbestimmung, Orts- und thermische Auslenkungsparameter) sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt. Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel finden sich in Tabelle 3. Darüber hinausgehende Daten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe (D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) unter Angabe der Hinterlegungsnummern (s. Tab. 1) erfragt werden.

Tab. 3. Ausgewählte interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) in den quaternären Strontium-Kupfer(I)-Lanthanoid(III)-Seleniden $SrCuMSe_3$ (M = Pr und Ce). Standardabweichungen sind $\leq 0,7$ pm bzw. $\leq 0,5°$.

$SrCuPrSe_3$				$SrCuCeSe_3$			
Sr	– Se1	(2×)	313,7	Sr1 / Ce1	– Se3	(2×)	301,9
	– Se2	(2×)	318,5		– Se2	(2×)	305,2
	– Se3	(2×)	320,9		– Se1	(1×)	309,1
	– Se2’	(1×)	332,8		– Se2’	(1×)	315,8
					– Se3’	(1×)	320,2
Cu	– Se3	(1×)	246,4	Cu	– Se2	(2×)	245,8
	– Se2	(1×)	247,5		– Se3	(1×)	246,4
	– Se1	(2×)	253,5		– Se1	(1×)	249,0
Pr	– Se3	(2×)	292,4	Ce2 / Sr2	– Se1	(2×)	307,0
	– Se1	(1×)	294,4		– Se1’	(2×)	311,8
	– Se1’	(1×)	295,4		– Se2	(1×)	316,6
	– Se2	(2×)	297,5		– Se3	(2×)	318,4
Se2 – Cu – Se3		(1×)	102,7	Se1 – Cu – Se3		(1×)	103,5
Se1 – Cu – Se2		(2×)	110,2	Se2 – Cu – Se3		(2×)	108,6
Se1 – Cu – Se1		(1×)	110,5	Se1 – Cu – Se2		(2×)	108,6
Se1 – Cu – Se3		(2×)	111,5	Se2 – Cu – Se2		(1×)	118,1
Se3 – Se1 – Se2		(1×)	115,4	Se3 – Se1 – Se2		(1×)	96,7

Tab. 4. Motive der gegenseitigen Zuordnung für $SrCuPrSe_3$ und $SrCuCeSe_3$.

	Se1	Se2	Se3	CN
$SrCuPrSe_3$:				
Sr	2 / 2	3 / 3	2 / 2	7
Cu	2 / 2	1 / 1	1 / 1	4
Pr	2 / 2	2 / 2	2 / 2	6
CN	6	6	5	
$SrCuCeSe_3$:				
Sr1 / Ce1	1 / 1	3 / 3	3 / 3	7
Cu	1 / 1	2 / 2	1 / 1	4
Ce2 / Sr2	4 / 4	1 / 1	2 / 2	7
CN	6	6	6	

Strukturbeschreibung und Diskussion

Die quaternären Strontium-Kupfer(I)-Lanthanoid(III)-Selenide $SrCuPrSe_3$ und $SrCuCeSe_3$ kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pnma* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Allerdings unterscheiden sich die Abmessungen der Elementarzellen für beide Verbindungen erheblich. Während $SrCuPrSe_3$ Gitterkonstanten von $a = 1097,32(6)$, $b = 416,51(2)$, $c = 1349,64(8)$ pm aufweist, nehmen die Achsen in $SrCuCeSe_3$ Werte von $a = 846,13(5)$, $b = 421,69(2)$, $c = 1663,42(9)$ pm an. Diese Unterschiede lassen sich leicht durch die unterschiedliche Anordnung der Atome innerhalb der Kristallstrukturen verstehen.

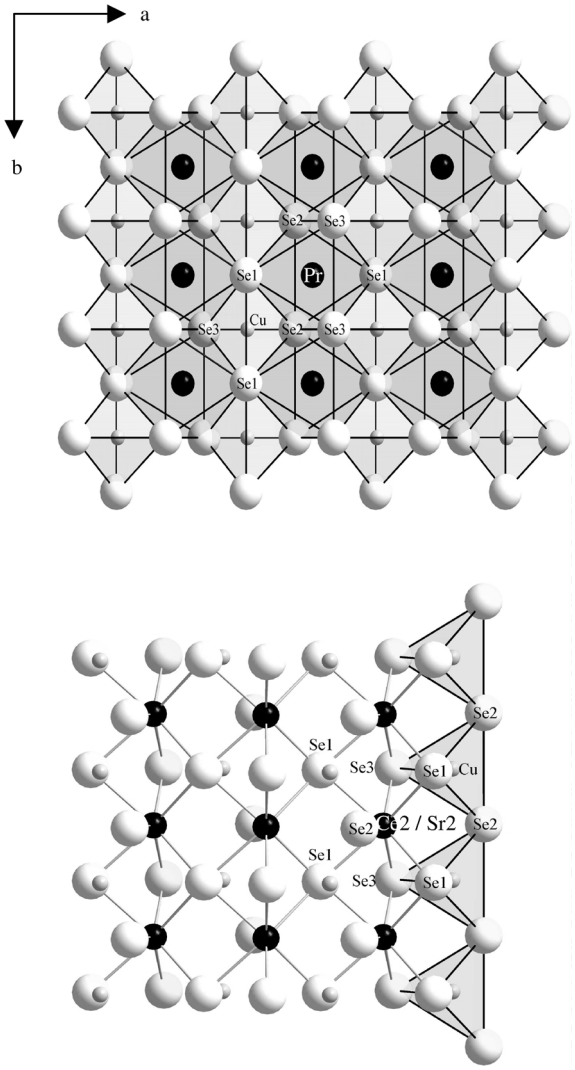

Abb. 1. Vergleich der $[CuPrSe_3]^{2-}$-Schichten in $SrCuPrSe_3$ (*oben*) und der $[Cu(Ce2/Sr2)Se_3]^{2,5-}$-Schichten in $SrCuCeSe_3$ (*unten*), Blick entlang [001]. In $SrCuCeSe_3$ wurde zu Gunsten der Übersichtlichkeit nur für einen $[CuSe_3]^{5-}$-Strang die Polyederverknüpfung gezeichnet.

In $SrCuPrSe_3$ sind die kristallographisch äquivalenten Lanthanoid-Kationen, die in der Raumgruppe *Pnma* die *Wyckoff*-Lage 4*c* mit der Punktsymmetrie $.m.$ einnehmen, von sechs Se^{2-}-Anionen verzerrt oktaedrisch umgeben. Mit Werten von 292 bis 297 pm sind die Praseodym-Selen-Abstände vergleichbar mit jenen für siebenfach koordinierte Pr^{3+}-Kationen in $CuPrSe_2$ (d(Pr–Se) = 294 – 300 pm und 317 pm für den siebten Liganden) [9, 10]. Die $[PrSe_6]^{9-}$-Oktaeder, die entlang [010] über Kanten (Se2···Se3)

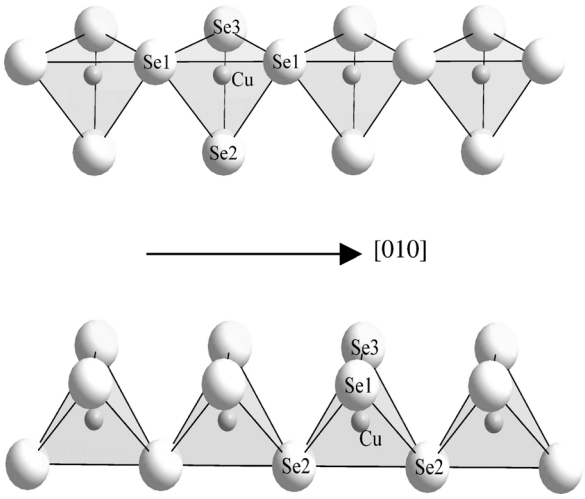

Abb. 2. Vergleich der $[CuSe_3]^{5-}$-Ketten in den Kristallstrukturen von $SrCuPrSe_3$ (*oben*) und $SrCuCeSe_3$ (*unten*). Die Lageparameter der $(Se1)^{2-}$- und $(Se2)^{2-}$-Anionen in der Kristallstruktur von $SrCuCeSe_3$ sind verglichen mit $SrCuPrSe_3$ um ½ in Richtung [010] verschoben.

zu Ketten verbunden sind, bilden im Kristallverband durch zusätzliche Eckenverknüpfung entlang [100] $^2_\infty\{[Pr(Se1)_{2/2}(Se2)_{2/2}(Se3)_{2/2}]^{3-}\}$-Schichten aus. Innerhalb dieser parallel (001) angeordneten, gewellten Ebenen sind die Cu^+-Kationen so eingelagert, daß sie von vier Se^{2-}-Anionen verzerrt tetraedrisch umgeben sind (Abb. 1, *oben*). Die Kupfer-Selen-Teilstruktur in $SrCuPrSe_3$ besteht somit aus entlang [010] verlaufenden $^1_\infty\{[CuSe_3]^{5-}\}$-Ketten, die aus eckenverknüpften $[CuSe_4]^{7-}$-Tetraedern gemäß der *Niggli*-Formel $^1_\infty\{[Cu(Se1)^e_{2/2}(Se2)^t_{1/1}(Se3)^t_{1/1}]^{5-}\}$ entstehen (Abb. 2, *oben*). Ähnliche Verknüpfungsmuster von $[CuSe_4]^{7-}$-Tetraedern sind unter anderem auch bei quaternären Alkalimetall-Kupfer-Lanthanoid-Seleniden wie z. B. $KCuM_2Se_4$ (M = Ho, Er) [11], $RbCuM_2Se_4$ (M = Sm, Gd, Dy) [12], $CsCuM_2Se_4$ (M = La, Nd, Sm) [9, 13], $CsCu_3M_2Se_5$ (M = Sm, Gd – Lu) [14, 15] zu beobachten.

Zwischen den parallel (001) gestapelten $^2_\infty\{[CuPrSe_3]^{2-}\}$-Schichten sorgen die Sr^{2+}-Kationen für die dreidimensionale Verknüpfung der Struktur (Abb. 3, *oben*). Durch sechs nahe Se^{2-}-Anionen mit Abständen zwischen 314 und 321 pm und einem weiter entfernt angeordneten Liganden (d(Sr–Se2') = 333 pm) bilden sich als Koordinationsfiguren um die Sr^{2+}-Kationen einfach überkappte trigonale Prismen. Diese $[SrSe_7]^{12-}$-Polyeder sind untereinander über Dreiecksflächen zu Strängen

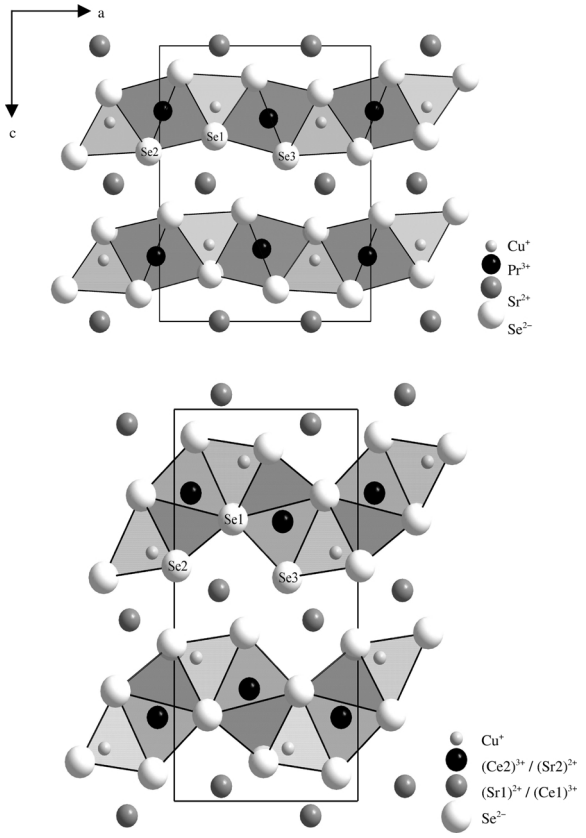

Abb. 3. Vergleich der Kristallstrukturen von $SrCuPrSe_3$ (*oben*) und $SrCuCeSe_3$ (*unten*), Blick entlang [010].

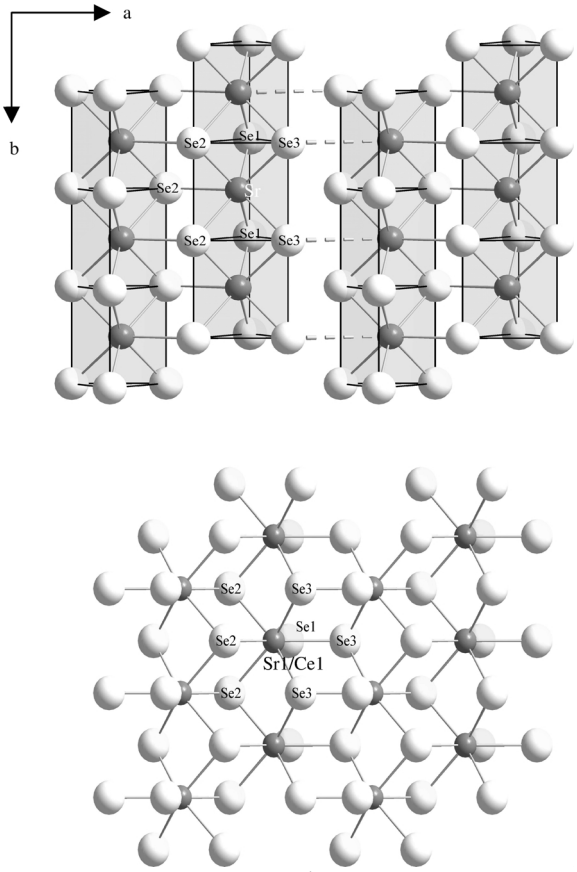

Abb. 4. Vergleich der $[SrSe_3]^{4-}$-Schichten in $SrCuPrSe_3$ (*oben*) und der $[(Sr1/Ce1)Se_3]^{4,5-}$-Schichten in $SrCuCeSe_3$ (*unten*), Blick entlang [001].

verknüpft. Durch die überkappenden Se^{2-}-Anionen entstehen $^1_\infty\{[Sr(Se1)_{2/2}(Se2)_{3/3}(Se3)_{2/2}]^{4-}\}$-Doppelstränge, die über sehr schwache Wechselwirkungen parallel (001) verlaufende $[SrSe_3]^{4-}$-Schichten (Abb. 4, *oben*) ausbilden.

Im Vergleich zu den ternären Kupfer(I)-Lanthanoid(III)-Seleniden $CuMSe_2$ [9, 10] mit den großen (leichten) M^{3+}-Kationen (M = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd), in denen den Lanthanoid-Kationen eine Koordinationszahl von sieben zukommt, erscheint eine oktaedrische Umgebung der Pr^{3+}-Kationen in $SrCuPrSe_3$ eher unbefriedigend. Dennoch scheint die Präsenz der Erdalkalimetalle, ähnlich wie die der Alkalimetalle zu genügen, um eine Koordinationszahl von $CN(M^{3+}) = 6$ auch für die größeren Lanthanoid-Kationen aufrecht zu erhalten. Beispielsweise sind sowohl in $BaCuLaSe_3$ [1] und $BaCuCeSe_3$ [2] als auch in $CsCuLa_2Se_4$ [13] sogar La^{3+}- und Ce^{3+}-Kationen lediglich von sechs Se^{2-}-Anionen umgeben. Im Gegensatz zu den Ba^{2+}-Kationen sind die kleineren Sr^{2+}-Kationen jedoch offenbar nicht mehr in der Lage, für Cer in $SrCuCeSe_3$ eine nur sechsfache Koordination der verhältnismäßig großen Ce^{3+}-Kationen zu stabilisieren. Vielmehr wird in $SrCuCeSe_3$ durch eine starke Aufweitung der *c*-Achse und gleichzeitige Stauchung der *a*-Achse eine Erhöhung der Koordinationszahl auf $CN(Ce^{3+}) = 7$ unter Beibehaltung der Koordinationszahl $CN(Sr^{2+}) = 7$ ermöglicht. Damit sich sowohl die Sr^{2+}- als auch die Ce^{3+}-Kationen durch sieben Se^{2-}-Anionen umgeben können, müssen jedoch zusätzlich noch zwei der drei kristallographisch unterschiedlichen Se^{2-}-Anionen (Se1 und Se2) im Vergleich zu $SrCuPrSe_3$ um 1/2 in *b*-Richtung verschoben werden (vgl. Abb. 2 und 5). Dadurch bleiben sogar die Lageparameter der übrigen Atome weitestgehend erhalten (Tab. 2). Da in $SrCuCeSe_3$ die Sr^{2+}- und Ce^{3+}-Kationen die gleichen Koordinationszahlen betätigen und zusätzlich die z. B. aus SrSe (NaCl-Typ) [16] bekannten Abstände

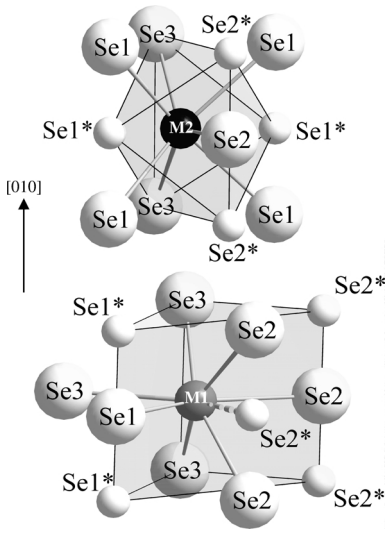

Abb. 5. Koordinationssphäre der $(Ce2)^{3+}/(Sr2)^{2+}$-Kationen (*oben*) und $(Sr1)^{2+}/(Ce1)^{3+}$-Kationen (*unten*) in der Kristallstruktur von $SrCuCeSe_3$. Durch Verschiebung der Se1* und Se2* Positionen in $SrCuPrSe_3$ um 1/2 in Richtung [010] wird sowohl für die Lagen M1 und M2 eine Koordinationszahl von CN = 7 ermöglicht, während in $SrCuPrSe_3$ die Kationen der Lage M2 (= Pr) nur sechsfach umgeben sind.

zwischen Sr^{2+}-Kationen und Se^{2-}-Anionen mit Werten von d(Sr−Se) = 312 pm (6×) kaum von den zwischen Cer und Selen üblichen (d(Ce−Se) = 297 − 320 pm in $CuCeSe_2$ [9, 10], $CeSe_2$ [17] und C-Ce_2Se_3 [18]) abweichen, sind die beiden kristallographisch unterschiedlichen Lagen der hochgeladenen Kationen *statistisch* mit Sr^{2+}-Kationen und Ce^{3+}-Kationen besetzt. Durch eine Besetzungswahrscheinlichkeit von 55(1) % mit Ce^{3+} und 45(1) % mit Sr^{2+} für die mit den Pr^{3+}-Kationen in $SrCuPrSe_3$ vergleichbare Ce2/Sr2-Lage sowie 46(1) % mit Ce^{3+} und 54(1) % mit Sr^{2+} für die Sr1/Ce1-Lage sind in der Kristallstruktur von $SrCuCeSe_3$ die Ce^{3+}- und Sr^{2+}-Kationen zu annähernd gleichen Teilen über die zwei kristallographisch unterschiedlichen Gitterplätze verteilt. Wie im analog kristallisierenden Sulfid $PbCuLaS_3$ [19], in dem Pb^{2+}- und La^{3+}-Kationen statistisch über die beiden kristallographisch unterscheidbaren Lagen verteilt sind, geben jedoch auch die Beugungsdaten für $SrCuCeSe_3$ keinen Hinweis auf eine eventuelle Ausordnung der beiden Kationensorten.

Für beide Lagen (Sr1/Ce1 und Ce2/Sr2) entsteht als Koordinationsfigur um die jeweiligen Kationen ein einfach überkapptes trigonales Prisma (vgl. Abb. 5). In der Kristallstruktur von $SrCuCeSe_3$ sind diese $[(Ce1/Sr1)Se_7]^{11,5-}$-Prismen der erstgenannten Lage über Dreiecksflächen entlang [010] zu Strängen verknüpft, die wiederum über Kanten (Se1···Se1) zu stark gewellten Schichten verbunden sind (Abb. 1 und 3, *unten*). Durch die Verkleinerung der *b*-Achse unter gleichzeitiger Streckung der *c*-Achse nimmt der Winkel ∢(Se3−Se1−Se2), der ein Maß für die Faltung der $[CuMSe_3]^{12-/11,5-}$-Schichten darstellt, in $SrCuCeSe_3$ mit 97° im Vergleich zu $SrCuPrSe_3$ (115°) stark ab.

Innerhalb dieser Schichten liegen Cu^{+}-Kationen, die tetraedrisch von vier Se^{2-}-Anionen umgeben sind. Die Verknüpfung der $[CuSe_4]^{7-}$-Tetraeder erfolgt wie in $SrCuPrSe_3$ über gemeinsame Ecken, so daß entlang [010] verlaufende $^{1}_{\infty}\{[Cu(Se2)_{2/2}(Se1)_{1/1}(Se3)_{1/1}]^{5-}\}$-Ketten entstehen (Abb. 2, *unten*), die sich abwechselnd ober- und unterhalb der $^{2}_{\infty}\{[(Ce2/Sr2)(Se1)_{4/4}(Se2)_{1/1}(Se3)_{2/2}]^{2,5-}\}$-Schichten ausbreiten. Diese $[Cu(Ce/Sr)Se_3]^{2,5-}$-Schichten sind analog den $[CuPrSe_3]^{2-}$-Schichten in $SrCuPrSe_3$ parallel (001) angeordnet. In beiden Verbindungen zeigen die Cu^{+}-Kationen keine bevorzugte Auslenkung in irgendeine Richtung (vgl. Tab. 2). Zwischen den Schichten verbleiben Lücken, in denen die $(Sr1)^{2+}/(Ce1)^{3+}$-Kationen so eingelagert sind, daß durch Kantenverknüpfung der $[(Sr1/Ce1)Se_7]^{11,5-}$-Polyeder ebenfalls stark gewellte, parallel (001) gestapelte Schichten entstehen (Abb. 4, *unten*). Der Verknüpfungsgrad der $[(Ce2/Sr2)Se_7]^{11,5-}$-Polyeder innerhalb der $^{2}_{\infty}\{[(Ce2/Sr2)(Se1)_{4/4}(Se2)_{1/1}(Se3)_{2/2}]^{2,5-}\}$-Schichten ist jedoch höher als jener der $[PrSe_6]^{9-}$-Oktaeder in $SrCuPrSe_3$ wie anhand der *Niggli*-Formel $^{2}_{\infty}\{[Pr(Se1)_{2/2}(Se2)_{2/2}(Se3)_{2/2}]^{3-}\}$ deutlich wird. Dadurch weist $SrCuPrSe_3$ eine geringere Dichte als $SrCuCeSe_3$ auf, so daß auch innerhalb der molaren Volumina ein deutlicher Bruch zwischen der Praseodym- und Cer-Verbindung zu verzeichnen ist (vgl. Tab. 1). Während von $SrCuNdSe_3$ mit 92,031 cm^3/mol hin zu $SrCuPrSe_3$ mit 92,867 cm^3/mol im Rahmen der Lanthaniden-Kontraktion das molare Volumen leicht ansteigt, ist bei $SrCuCeSe_3$ mit 89,293 cm^3/mol eine starke Abnahme zu beobachten. Da für die zu $SrCuCeSe_3$ analoge Lanthan-Verbindung ($SrCuLaSe_3$) wieder ein, dem größeren Radius der La^{3+}-Kationen entsprechender Anstieg des molaren Volumens auf 90,343 cm^3/mol festzustellen ist, scheint diese Volumenverringerung nicht wie bei anderen Cer-Verbindungen durch formal vierwertige Ce^{4+}-Kationenrümpfe hervorgerufen zu werden. Für den Einbau der Cu^{+}-Kationen stehen folglich in beiden Verbindungen unterschiedliche Lücken zur

Verfügung, so daß sich die Anordnung der $[CuSe_3]^{5-}$-Ketten innerhalb der Gesamtstrukturen unterscheidet (vgl. Abb. 1 und 2).

Durch den im Vergleich zu Pr^{3+}-Kationen höheren Koordinationsbedarf der Ce^{3+}-Kationen bilden die quaternären Strontium-Kupfer(I)-Lanthanoid(III)-Selenide $SrCuPrSe_3$ und $SrCuCeSe_3$ trotz gleicher Summenformel unterschiedliche Kristallstrukturen aus. Allerdings genügen geringfügige Änderungen innerhalb des atomaren Aufbaus, um die Koordinationszahl von $CN(Pr^{3+}) = 6$ in $SrCuPrSe_3$ auf $CN(Ce^{3+}) = 7$ in $SrCuCeSe_3$ zu erhöhen. Dadurch weisen beide Strukturen den gleichen symmetrischen Aufbau auf und sowohl die Raumgruppensymmetrie (*Pnma*) als auch die Punktsymmetrie $.m.$ (*Wyckoff*-Position: 4*c*) der einzelnen Ionen bleiben erhalten. Angesichts der großen strukturellen Verwandtschaft zwischen $SrCuCeSe_3$ und $SrCuPrSe_3$ verblüffen die sehr ähnlichen Madelung-Anteile der Gitterenergie (nach *Hoppe*: MAPLE [20 – 22]) kaum, denn einen Gang der Werte wie 2424 kcal/mol für $SrCuCeSe_3$ gefolgt von 2435 kcal/mol für $SrCuPrSe_3$ würde man der Lanthaniden-Kontraktion folgend auch für ein streng isotypes „Geschwisterpaar“ nicht anders erwarten.

Dank

Wir danken den Herren *Dr. Falk Lissner* und *Dr. Ingo Hartenbach* für die Einkristallmessungen sowie dem Land Baden-Württemberg (Stuttgart) für die finanzielle Unterstützung durch Personal- und Sachmittel.

[1] A. E. Christuk, P. Wu, J. A. Ibers, J. Solid State Chem. **110**, 330 (1994).
[2] P. Wu, A. E. Christuk, J. A. Ibers, J. Solid State Chem. **110**, 337 (1994).
[3] F. Q. Huang, K. Mitchell, J. A. Ibers, Inorg. Chem. **40**, 5123 (2001).
[4] M. F. Mansuetto, P. M. Keane, J. A. Ibers, J. Solid State Chem. **105**, 580 (1993).
[5] K. O. Klepp, D. Sturmayr, Z. Kristallogr. NCS **212**, 75 (1997).
[6] M. F. Mansuetto, P. M. Keane, J. A. Ibers, J. Solid State Chem. **101**, 257 (1992).
[7] A. Kolb, K. O. Klepp, 9th European Conference on Solid State Chemistry (3. – 6. September 2003), Stuttgart (Germany), Book of Abstracts, P 219 (2003).
[8] Th. Hahn (ed.), International Tables for Crystallography, Vol. A, 5th Edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London (2002).
[9] S. Strobel, Dissertation, Universität Stuttgart (2004).
[10] I. Ijjaali, K. Mitchell, J. A. Ibers, J. Solid State Chem. **177**, 760 (2004).
[11] H.-Y. Zeng, J.-G. Mao, J.-T. Chen, Z.-C. Dong, G.-C. Guo, J.-S. Huang, J. Alloys Compds. **336**, 148 (2002).
[12] F. Q. Huang, J. A. Ibers, J. Solid State Chem. **151**, 317 (2000).
[13] F. Q. Huang, J. A. Ibers, J. Solid State Chem. **158**, 299 (2001).
[14] S. Strobel, Th. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem. **630**, 706 (2004).
[15] I. Iijaali, J. A. Ibers, J. Alloys Compds. **353**, 124 (2003).
[16] J. Kohle, D. Petzel, Z. Anorg. Allg. Chem. **437**, 193 (1977).
[17] J. P. Marcon, R. Pascard, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris **C 266**, 270 (1968).
[18] M. Folchnandt, Chr. Schneck, Th. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem. **630**, 149 (2004).
[19] T. D. Brennan, J. A. Ibers, J. Solid State Chem. **97**, 377 (1992).
[20] R. Hoppe, Izv. Jugoslav. Centr. Krist. [Zagreb] **8**, 21 (1973).
[21] R. Hoppe, in C. J. M. Rooymans, A. Rabenau (eds): Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry, Elsevier, Amsterdam (1975).
[22] R. Hoppe, Z. Kristallogr. **150**, 23 (1979).
[23] W. Herrendorf, H. Bärnighausen, HABITUS: Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur als Version X-SHAPE (V-1.06, Fa. Stoe, Darmstadt 1999), Karlsruhe (1993), Gießen (1996).
[24] G. M. Sheldrick, Programmpaket SHELX-97, Göttingen (1997).
[25] A. J. C. Wilson (ed.): International Tables for Crystallography, Vol. C, 2nd Edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London (1992).