

3 Oxotellurate(IV) der Seltenerdmetalle

3.1 Einführung

Die ternären Oxotellurate(IV) der dreiwertigen Seltenerdmetalle sind die bislang umfangreichste Verbindungsklasse unter Beteiligung von Tellurkationen in den Systemen Seltenerdmetall–Tellur–Sauerstoff. Vier Formeltypen konnten anhand von Daten aus Messungen an Einkristalldiffraktometern belegt und strukturell charakterisiert werden. Der entsprechende Formeltyp ist dabei vom Anteil des Tellurdioxids TeO_2 gegenüber dem Seltenerdmetall(III)-Sesquioxid M_2O_3 in der chemischen Formel abhängig. Die Seltenerdmetall(III)-Oxotellurate(IV) lassen sich daher allgemein gemäß $(\text{M}_2\text{O}_3)(\text{TeO}_2)_n$ beschreiben.

Für $n = 1$ ergibt sich die Zusammensetzung M_2TeO_5 , die für $\text{M} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Lu}$ existieren soll, jedoch liegen bislang keine Daten über die Struktur vor [37]. Die Darstellung erfolgte durch Oxidation von Lanthanoid(III)-Oxidtelluriden $\text{M}_2\text{O}_2\text{Te}$ [38-40] an Luft bei maximal $700\text{ }^\circ\text{C}$, höhere Temperaturen führten zur Bildung von Oxotelluraten(VI). Die Verbindungen M_2TeO_5 werden unter anderem auch als Zwischenprodukte bei der Darstellung der Oxotellurate(VI) erwähnt [41]. Ebenso sind Vertreter der Zusammensetzung $\text{M}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ ($n = 2$) nahezu unbekannt, einzig $\text{Pr}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ wurde mit einer Struktur im kubischen *Pyrochlor*-Typ (Raumgruppe $Fd\bar{3}m$) beschrieben [42, 43]. Bei dieser Verbindung handelt es sich also genauer um ein Praseodym(III)-Oxid-Oxotellurat(IV) gemäß $\text{Pr}_2\text{O}(\text{TeO}_3)_2$, wodurch die Analogie zu *Pyrochlor* $\text{Ca}_2\text{O}(\text{NbO}_3)_2$ [44] verdeutlicht wird. Spätere Versuche zur erneuten Darstellung von $\text{Pr}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ oder weiteren isotypen Verbindungen mit anderen Seltenerdmetall(III)-Kationen erbrachten aber bislang keine positiven Ergebnisse [45].

Verbindungen des Formeltyps $\text{M}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ (vgl. Kap. 3.2) mit $n = 3$ konnten mit dem monoklinen $\text{Dy}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ (Raumgruppe $P2_1/c$) [46, 47] und dem triklinen $\text{Lu}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ (Raumgruppe $P\bar{1}$) [46, 48] als Einkristalle erstmalig durch MEIER erhalten werden [45]. Zuvor gab es für diesen Formeltyp lediglich Informationen zu den Bildungsenthalpien für $\text{M} = \text{Nd} - \text{Yb}$ [49-51] und Vermutungen von REDMAN *et al.* zu den Existenzbereichen von drei möglichen Strukturtypen in Abhängigkeit des enthaltenen Seltenerdmetall(III)-Kations: Der *A-Typ* für $\text{M} = \text{La}$ und Nd , der *B-Typ* für $\text{M} = \text{Sm} - \text{Gd}$ und $\text{Dy} - \text{Er}$ sowie der *C-Typ* für $\text{M} = \text{Y}$ und $\text{Tm} - \text{Lu}$ [52].

Für den Formeltyp $\text{M}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ ($n = 4$, vgl. Kap. 3.3) konnte mit $\text{M} = \text{La} - \text{Nd}$ und $\text{Sm} - \text{Yb}$ die bislang am weitesten ausgedehnte isotype Reihe auf dem Gebiet der ternären Seltenerdmetall(III)-Oxotellurate(IV) in einkristalliner Form erhalten und strukturell charakterisiert werden. Sämtliche bekannten Vertreter kristallisieren im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $C2/c$ ($Z = 4$) [53-56].

Die Verbindungen mit der Zusammensetzung $M_2Te_5O_{13}$ ($n = 5$, vgl. Kap. 3.4) sind die TeO_2 -reichsten innerhalb dieser Serie, über die verlässliche Daten aus Einkristallstrukturanalysen existieren. Auf Grundlage der Synthese des $Ho_2Te_5O_{13}$ -Prototyps [54] konnte durch MEIER eine isotype Reihe mit bislang $M = Dy - Lu$ etabliert werden, deren Vertreter triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 2$) kristallisieren [57].

Darüber hinaus wurden von TRÖMEL *et al.* tellurdioxidreiche Lanthanoid(III)-Verbindungen mit *nicht*-stöchiometrischen Zusammensetzungen von $M_2Te_6O_{15}$ ($n = 6$) mit $M = La, Pr, Nd, Sm - Dy$ bis $M_4Te_7O_{20}$ mit $M = Lu$ ($n = 3,5$) erhalten, die durch Abschrecken von Reaktionsschmelzen entstanden und als *Anti*-Glasphasen mit kubischer, *Fluorit*-analoger Basisstruktur beschrieben werden [58-60]. Der Begriff *Anti*-Glas bezeichnet hierbei eine gewisse Fernordnung in den nur schlecht definierten Verbindungen, während die umgekehrte für Gläser typische Nahordnung quasi nicht vorhanden ist. Vertreter mit belegbarer dreidimensional periodischer Kristallstruktur sind für diese Verbindungen jedoch nicht bekannt.

Mit $M_4Te_3O_{12}$ soll schließlich ein weiterer Formeltyp existieren, der mit $n = 1,5$ vom ganzzahligen $M_2O_3:TeO_2$ -Verhältnis der übrigen Verbindungen abweicht und dessen Struktur für $M = Dy$ auf der Grundlage von Pulveruntersuchungen als kubisch vermutet wird [52]. Allerdings existieren hier weder Kenntnisse zu möglichen Raumgruppen, noch Informationen zum genauen Aufbau der Kristallstruktur.

3.2 Oxotellurate(IV) des Formeltyps $M_2Te_3O_9$

3.2.1 Vorbemerkungen und Darstellung

Die ternären Oxotellurate(IV) des Formeltyps $M_2Te_3O_9$ zählen neben $Pr_2Te_2O_7$ [42, 43] zu den TeO_2 -ärmsten Verbindungen, deren Existenz anhand von Daten aus röntgenographischen Untersuchungen an Einkristallen bewiesen werden konnte. Bislang sind lediglich zwei Vertreter strukturell charakterisiert, das monokline Dysprosium(III)-Oxotellurat(IV) $Dy_2Te_3O_9$ [46, 47] und das triklone Lutetium(III)-Oxotellurat(IV) $Lu_2Te_3O_9$ [46]. Die Verbindungen wurden von MEIER als Nebenprodukte bei Versuchen zur Darstellung der entsprechenden $M_2Te_4O_{11}$ - oder $M_2Te_2O_7$ -Vertreter erhalten [45]. Die beiden bisher bekannten einkristallinen Repräsentanten zeigen, dass für den Formeltyp $M_2Te_3O_9$ offensichtlich zumindest zwei, der monokline *B-Typ* und der triklone *C-Typ*, der drei von REDMAN *et al.* (*A-Typ*: $M = La$ und Nd , *B-Typ*: $M = Sm - Gd$ und $Dy - Er$, *C-Typ*: $M = Y$ und $Tm - Lu$) postulierten Strukturbereiche [52] existieren, über den *A-Typ* liegen aber bislang keine Informationen bezüglich der Struktur vor.

Zur Klärung des tatsächlichen Existenzbereichs des monoklinen *B-Typs* und des triklonen *C-Typs* wurde versucht, die Verbindungen mit Holmium, Erbium, Thulium und Ytterbium, die sich im Periodensystem zwischen Dysprosium und Lutetium befinden, zu synthetisieren. Ausgehend von der allgemeinen Formel $(M_2O_3)(TeO_2)_n$ ergibt sich für eine gezielte Darstellung mit $n = 3$, die entsprechenden Lanthanoid(III)-Sesquioxide M_2O_3 ($M = Ho - Yb$) jeweils mit Tellurdioxid TeO_2 im molaren Verhältnis 1 : 3 und einem Überschuss an Caesiumchlorid $CsCl$ in evakuierten Kieselglasampullen bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ für 10 d umzusetzen. Auf diesem Weg wurden die hydrolyse- und luftbeständigen Einkristalle von $Tm_2Te_3O_9$ und $Yb_2Te_3O_9$ in Form von blassgrünen (Tm) bzw. farblosen (Yb) und transparenten Polyedern synthetisiert. Die Verbindungen konnten jedoch aus den beschriebenen Ansätzen nicht als phasenreine Produkte erhalten werden. In beiden Fällen waren sie lediglich als Minoritätskomponente neben den entsprechenden $M_2Te_5O_{13}$ -Vertretern [54, 57] enthalten, überdies traten teilweise auch Kristalle vom Formeltyp $M_{11}ClTe_{16}O_{48}$ (vgl. Kap. 6.2) auf. Die Auswahl der Einkristalle für die Messungen am Diffraktometer gestaltete sich zudem schwierig, da sich die Kristalle vom $M_2Te_3O_9$ -Typ in ihrer Gestalt praktisch nicht von denen der Zusammensetzung $M_2Te_5O_{13}$ unterscheiden. Die Ansätze mit Holmium und Erbium führten auf diesem Weg stets nur zur Zusammensetzung $M_2Te_4O_{11}$, zum Teil auch begleitet von $M_{11}ClTe_{16}O_{48}$. Auch die Änderung des molaren $M_2O_3:TeO_2$ -Verhältnisses zu 1 : 2 bzw. 1 : 1 sowie die Varianz der Reaktionstemperatur ($650 - 850\text{ }^\circ\text{C}$) und -dauer erbrachten weder einkristalline Vertreter noch in Pulverdiffraktogrammen detektierbare Hinweise auf die angestrebten Zielverbindungen.

Versuche zur erstmaligen Synthese eines einkristallinen Vertreters des strukturell bislang noch unbekanntem *A-Typs* verliefen dagegen erfolgreicher. Durch die Reaktion von Neodymsesquioxid Nd_2O_3 mit Tellurdioxid TeO_2 im molaren Verhältnis von 1 : 3 und Rubidiumchlorid RbCl als Flussmittel in evakuierten Kieselglasampullen bei $780\text{ }^\circ\text{C}$ über eine Dauer von vier Tagen konnten nadel- bis lattenförmige Einkristalle von $\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ mit blassvioletter Farbe erhalten werden. Röntgenographische Untersuchungen mehrerer zum Teil enantiomorpher Kristalle und anschließende Strukturlösungen und -verfeinerungen zeigten zweifelsfrei, dass es sich bei dem monoklin in der *nicht*-zentrosymmetrischen Raumgruppe *Cc* kristallisierenden $\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ um den ersten Vertreter des Formeltyps $\text{M}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ im *A-Typ* handelt. Die Verifizierung der Strukturlösung und -verfeinerung in der Raumgruppe *Cc* erfolgte noch zusätzlich mit Hilfe des Programms PLATON [34, 35], die eine Übereinstimmung von 100 % erbrachte. Aufgrund der neu erworbenen Kenntnisse über den Formeltyp $\text{M}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ durch die Synthese eines Vertreters im *A-Typ* wurden die Kristallstrukturen des *B*- und *C-Typs* einer Revision unterzogen und Verbesserungen der bisherigen Beschreibungen angebracht (vgl. Kap. 3.2.4 bis 3.2.7).

3.2.2 Strukturbeschreibung von $Nd_2Te_3O_9$ im A-Typ

Das Neodym(III)-Oxotellurat(IV) $Nd_2Te_3O_9$ kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der *nicht*-zentrosymmetrischen Raumgruppe Cc (Nr. 9) mit den Gitterparametern $a = 2826,42(17)$, $b = 561,50(3)$, $c = 2511,92(15)$ pm, $\beta = 118,841(4)^\circ$ sowie 16 Formeleinheiten pro Elementarzelle und ist der erste einkristalline Vertreter des bislang strukturell noch nicht charakterisierten *A-Typs* der Zusammensetzung $M_2Te_3O_9$. In der Raumgruppe Cc existiert nur eine einzige allgemeine Lage ($4a$), die folglich von sämtlichen Atomen besetzt wird (vgl. Tab. 3.2.3.b).

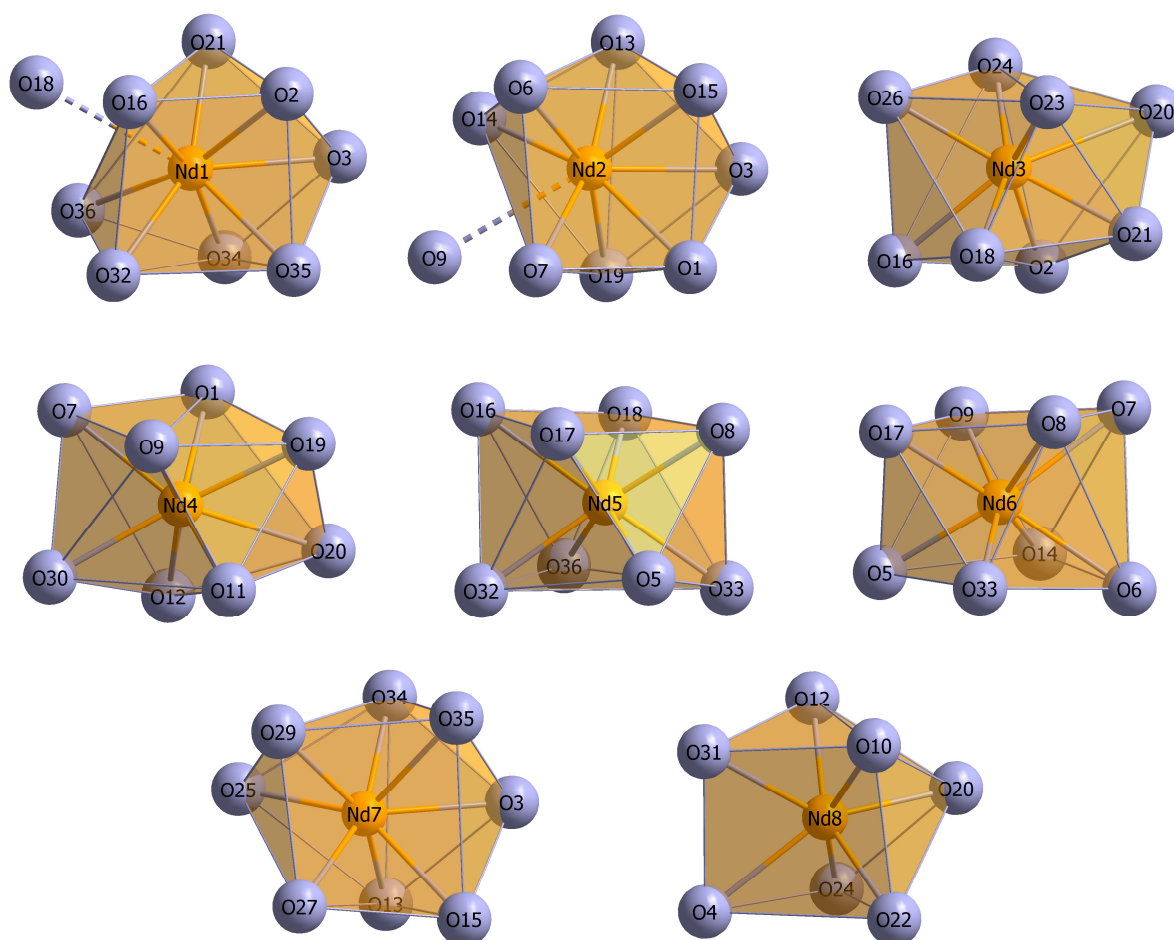


Abb. 3.2.2.a: Koordinationspolyeder der Nd^{3+} -Kationen in $Nd_2Te_3O_9$ im monoklinen *A-Typ*.

Die Elementarzelle enthält acht kristallographisch unabhängige Nd^{3+} -Kationen, wobei $(Nd8)^{3+}$ als einziges nur von sieben Sauerstoffatomen ($d(Nd8-O) = 234 - 253$ pm) in Form eines einfach überkappten trigonalen Prismas umgeben ist. Die fünf Nd^{3+} -Kationen $Nd3 - Nd7$ werden von jeweils acht O^{2-} -Anionen ($d(Nd-O) = 237 - 285$ pm) als verzerrte Trigondodekaeder ($Nd3$ und $Nd4$), quadratische Antiprismen ($Nd5$ und $Nd6$) und zweifach überkappten trigonalen Prismen ($Nd7$) koordiniert. $(Nd1)^{3+}$ und $(Nd2)^{3+}$ weisen ebenfalls primär eine achtfache Koordinationssphäre aus Oxidationen

($d(\text{Nd1}-\text{O}) = 234 - 262 \text{ pm}$, $d(\text{Nd2}-\text{O}) = 239 - 267 \text{ pm}$) auf, jedoch kommt hier mit $(\text{O18})^{2-}$ an $(\text{Nd1})^{3+}$ ($d(\text{Nd1}\cdots\text{O}) = 291 \text{ pm}$) und $(\text{O9})^{2-}$ an $(\text{Nd2})^{3+}$ ($d(\text{Nd2}\cdots\text{O}) = 297 \text{ pm}$) jeweils noch ein weiteres Sauerstoffatom mit deutlich größerem Abstand hinzu, wodurch sich für diese beiden Kationen eine Koordinationszahl von insgesamt 8+1 ergibt (Abb. 3.2.2.a).

Die Neodym(III)–Sauerstoff-Polyeder sind über gemeinsame Ecken, Kanten und sogar Flächen zu Schichten kondensiert, die gemäß der Schreibweise nach NIGGLI [61-63] als $\frac{2}{\infty} \{[\text{Nd}_8\text{O}_{35}]^{46-}\}$ formuliert werden können. Das auf den ersten Blick komplexe Verknüpfungsmuster der Schichten lässt sich in drei entlang [010] verlaufende Zickzack-Kettenarten als Hauptelemente sowie zwei sich ober- bzw. unterhalb anschließender Polyedertypen untergliedern. Alle drei Kettenarten sind jeweils aus zwei sich abwechselnden Polyedersorten aufgebaut, die stets über gemeinsame Kanten miteinander verbunden sind. Die erste Kette besteht aus $[(\text{Nd1})\text{O}_9]^{15-}$ und $[(\text{Nd3})\text{O}_8]^{13-}$ über $\text{O2}\cdots\text{O16}$ und $\text{O18}\cdots\text{O21}$, die zweite aus $[(\text{Nd2})\text{O}_9]^{15-}$ und $[(\text{Nd4})\text{O}_8]^{13-}$ über $\text{O1}\cdots\text{O7}$ und $\text{O9}\cdots\text{O19}$ sowie die dritte aus $[(\text{Nd5})\text{O}_8]^{13-}$ und $[(\text{Nd6})\text{O}_8]^{13-}$ über $\text{O5}\cdots\text{O17}$ und $\text{O8}\cdots\text{O33}$ verknüpft (Abb. 3.2.2.b). Die Nd1-Nd3- und Nd2-Nd4-Polyederketten schließen sich weiterhin über die gemeinsamen Ecken O3 (zwischen $[(\text{Nd1})\text{O}_9]^{15-}$ und $[(\text{Nd2})\text{O}_9]^{15-}$) und O20 (zwischen $[(\text{Nd3})\text{O}_8]^{13-}$ und $[(\text{Nd4})\text{O}_8]^{13-}$) zu Doppelketten mit Kanälen entlang [010] zusammen. Die Nd5-Nd6-Ketten verknüpfen diese Doppelketten wiederum über gemeinsame Kanten in Richtung [100], wobei die $[(\text{Nd5})\text{O}_8]^{13-}$ -Polyeder mit der Nd1-Nd3-Kette und die $[(\text{Nd6})\text{O}_8]^{13-}$ -Polyeder mit der Nd2-Nd4-Kette kondensiert sind. Dadurch entsteht das Grundelement der parallel (001) liegenden $\frac{2}{\infty} \{[\text{Nd}_8\text{O}_{35}]^{46-}\}$ -Schichten (Abb. 3.2.2.c).

Die $[(\text{Nd7})\text{O}_8]^{13-}$ - und $[(\text{Nd8})\text{O}_7]^{11-}$ -Polyeder überdecken schließlich alternierend ober- und unterhalb der Grundschrift die Kanäle der Doppelketten, wobei sich die $[(\text{Nd7})\text{O}_8]^{13-}$ -Polyeder je eine gemeinsame Fläche mit den $[(\text{Nd1})\text{O}_9]^{15-}$ - und $[(\text{Nd2})\text{O}_9]^{15-}$ -Polyedern teilen, während die $[(\text{Nd8})\text{O}_7]^{11-}$ -Polyeder nur über je eine gemeinsame Kante mit den $[(\text{Nd3})\text{O}_8]^{13-}$ - und $[(\text{Nd4})\text{O}_8]^{13-}$ -Polyedern verbunden sind. Insgesamt entstehen dadurch die porösen $\frac{2}{\infty} \{[\text{Nd}_8\text{O}_{35}]^{46-}\}$ -Schichten mit einem stark gewellten Profil (Abb. 3.2.2.d).

Diese $\frac{2}{\infty} \{[\text{Nd}_8\text{O}_{35}]^{46-}\}$ -Schichten werden in der Struktur in Richtung der kristallographischen c -Achse gestapelt. Die einzelnen Schichten sind dabei in Richtung der a -Achse relativ zueinander versetzt, wodurch die auf den Doppelketten einer Schicht sitzenden $[(\text{Nd7})\text{O}_8]^{13-}$ - und $[(\text{Nd8})\text{O}_7]^{11-}$ -Polyeder nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip in die Mulden im Bereich der Nd5-Nd6-Ketten der darüber- und darunterliegenden Schichten greifen. Anhand des Stapelmusters kann das Fehlen von Inversionszentren in der Kristallstruktur gut nachvollzogen werden, da alle Schichten in der Stapelrichtung stets die gleiche Orientierung aufweisen (Abb. 3.2.2.g).

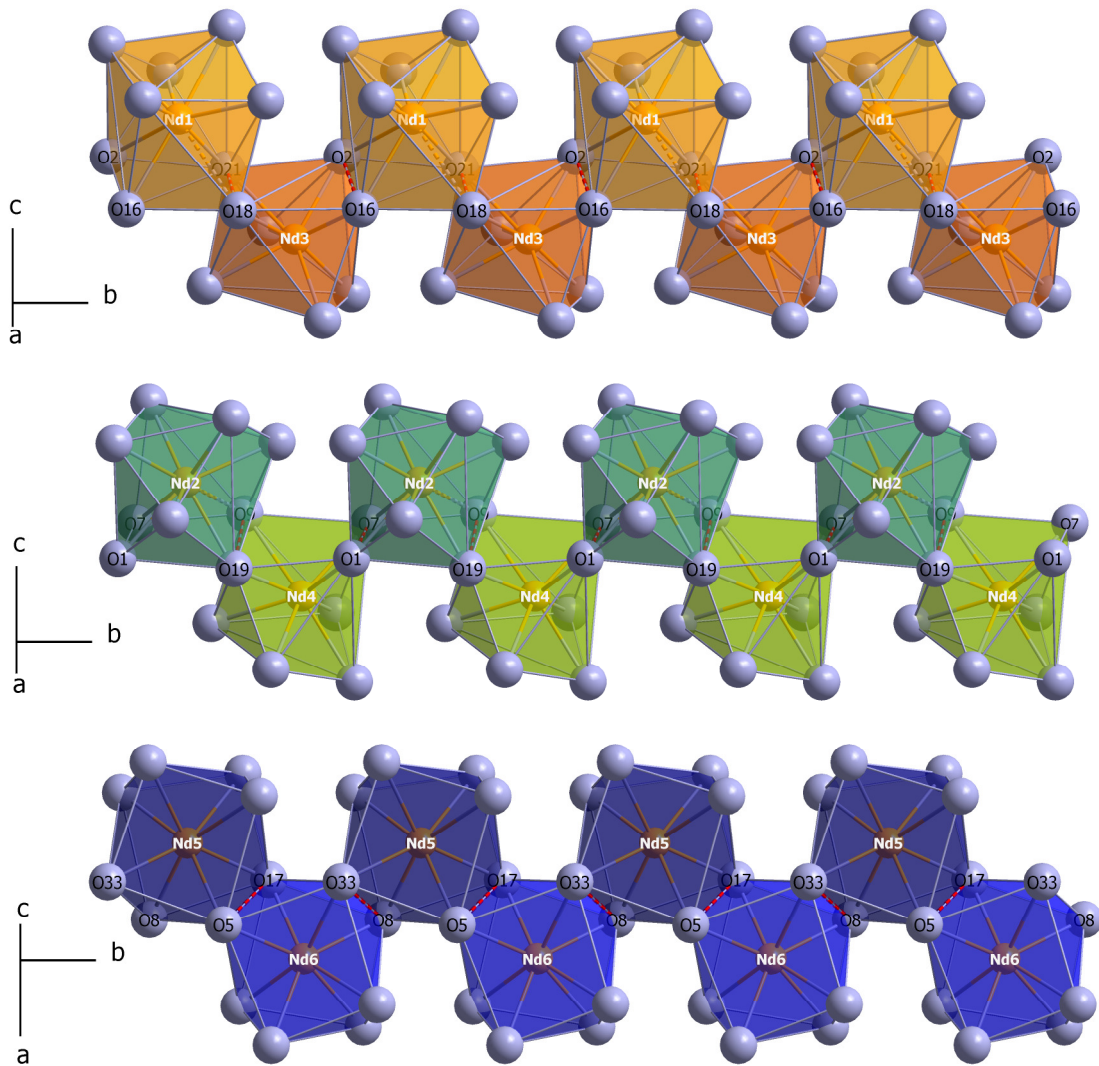


Abb. 3.2.2.b: Die drei Zickzack-Kettentypen kantenverknüpfter Neodym(III)–Sauerstoff-Polyeder entlang $[010]$ in $Nd_2Te_3O_9$ im monoklinen *A-Typ*.

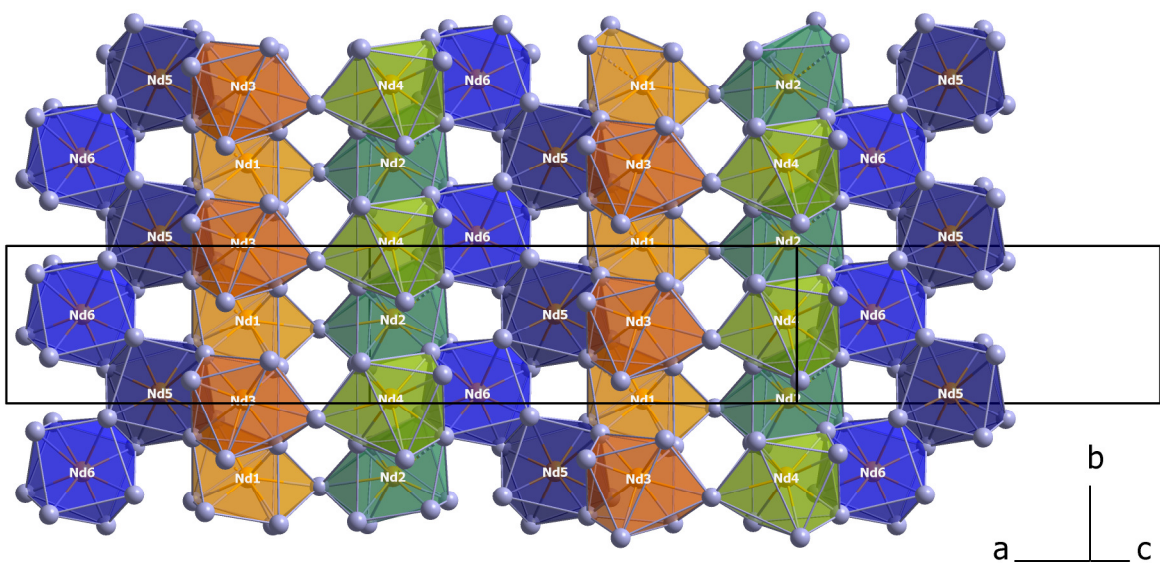


Abb. 3.2.2.c: Verknüpfungsmuster der drei Zickzack-Kettentypen zum Grundelement der $\frac{2}{\infty} \{[Nd_8O_{35}]^{46-}\}$ -Schichten in $Nd_2Te_3O_9$ im monoklinen *A-Typ*.

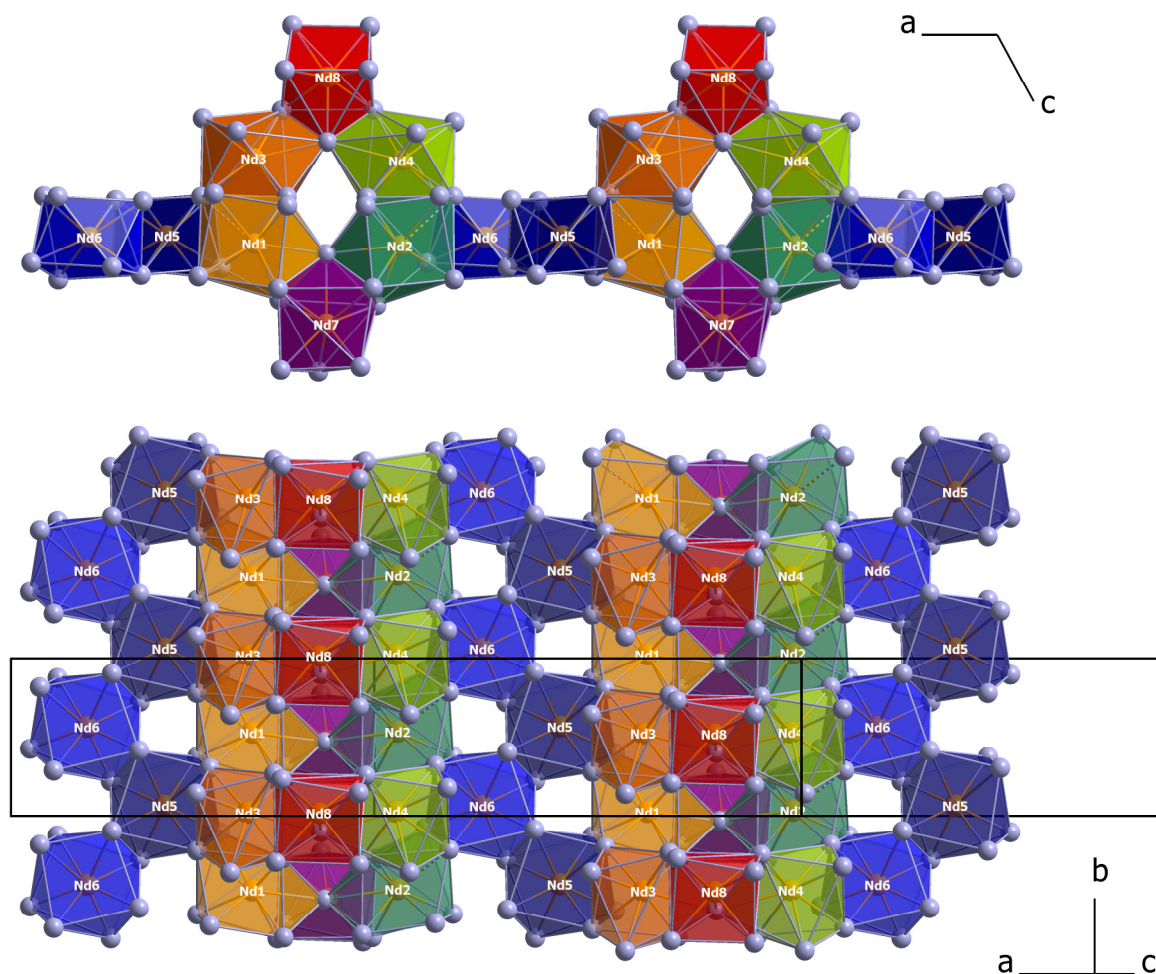


Abb. 3.2.2.d: Blick entlang $[010]$ (*oben*) und auf die Grundfläche (*unten*) der porösen und stark gewellten $\infty \{[\text{Nd}_8\text{O}_{35}]^{46-}\}$ -Schicht in $\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ im monoklinen *A-Typ*. Die $[(\text{Nd}7)\text{O}_8]^{13-}$ und $[(\text{Nd}8)\text{O}_7]^{11-}$ -Polyeder überdecken alternierend ober- und unterhalb die in Richtung $[010]$ verlaufenden Kanäle der Grundschicht.

Die zwölf Te^{4+} -Kationen bilden jeweils mit drei kovalent gebundenen Sauerstoffatomen ($d(\text{Te}-\text{O}) = 181 - 191 \text{ pm}$) trigonal-pyramidale $[\text{TeO}_3]^{2-}$ -Anionen, wobei sich die Sauerstoffatome in den Grundflächen und die Tellur(IV)-Kationen an den Spitzen der Pyramiden befinden. Unter Berücksichtigung der freien und *nicht*-bindenden Elektronenpaare (*lone pairs*) der Te^{4+} -Kationen, können diese $[\text{TeO}_3]^{2-}$ -Einheiten gemäß der VSEPR-Theorie (nach GILLESPIE & NYHOLM: Valence Shell Electron Pair Repulsion [10, 11]) als " ψ^1 -Tetraeder" bezeichnet werden, wobei " ψ^1 " dem freien Elektronenpaar als Pseudoligand in der vierten Ecke des Tetraeders entspricht. Da die freien Elektronenpaare der Te^{4+} -Kationen in allen auch nachfolgend vorgestellten Kristallstrukturen stets stereochemisch aktiv sind, werden sämtliche Oxotellurat(IV)-Einheiten entsprechend der Nomenklatur von GILLESPIE & NYHOLM beschrieben.

Neben den jeweils drei primären Sauerstoffkontakten zeichnen sich zehn der zwölf Tellur(IV)-Kationen (Te1 – Te10) durch eine erweiterte Koordinationssphäre aus.

Zwischen den einzelnen $[TeO_3]^{2-}$ -Anionen bestehen starke sekundäre $Te^{4+}\cdots O^{2-}$ -Wechselwirkungen ($d(Te\cdots O) = 246 - 286$ pm) mit Oxidationen, die zu den primären Koordinationsumgebungen benachbarter Oxotellurat(IV)-Einheiten zählen (für weitere Informationen zur Abschätzung der koordinativen Wirksamkeit und Reichweite von sekundären $Te^{4+}\cdots O^{2-}$ -Kontakten siehe Kap. 3.5.1). Die sechs Te^{4+} -Kationen Te1 – Te6 weisen durch je zwei Sekundärkontakte Koordinationszahlen von drei *plus* zwei (CN = 3+2) auf, während Te7 – Te10 nur über jeweils einen sekundären $Te^{4+}\cdots O^{2-}$ -Kontakt (CN = 3+1) verfügen. $(Te11)^{4+}$ und $(Te12)^{4+}$ betätigen selbst keine Sekundärkontakte, jedoch zählen $(O31)^{2-}$ und $(O33)^{2-}$ des $[(Te11)O_3]^{2-}$ -Anions zur sekundären Koordinationssphäre von $(Te2)^{4+}$ ($d(Te2\cdots O31) = 265$ pm und $d(Te2\cdots O33) = 271$ pm), während die $[(Te12)O_3]^{2-}$ -Einheit über $(O35)^{2-}$ mit dem $(Te1)^{4+}$ -Kation ($d(Te1\cdots O35) = 256$ pm) verbunden ist (Abb. 3.2.2.e).

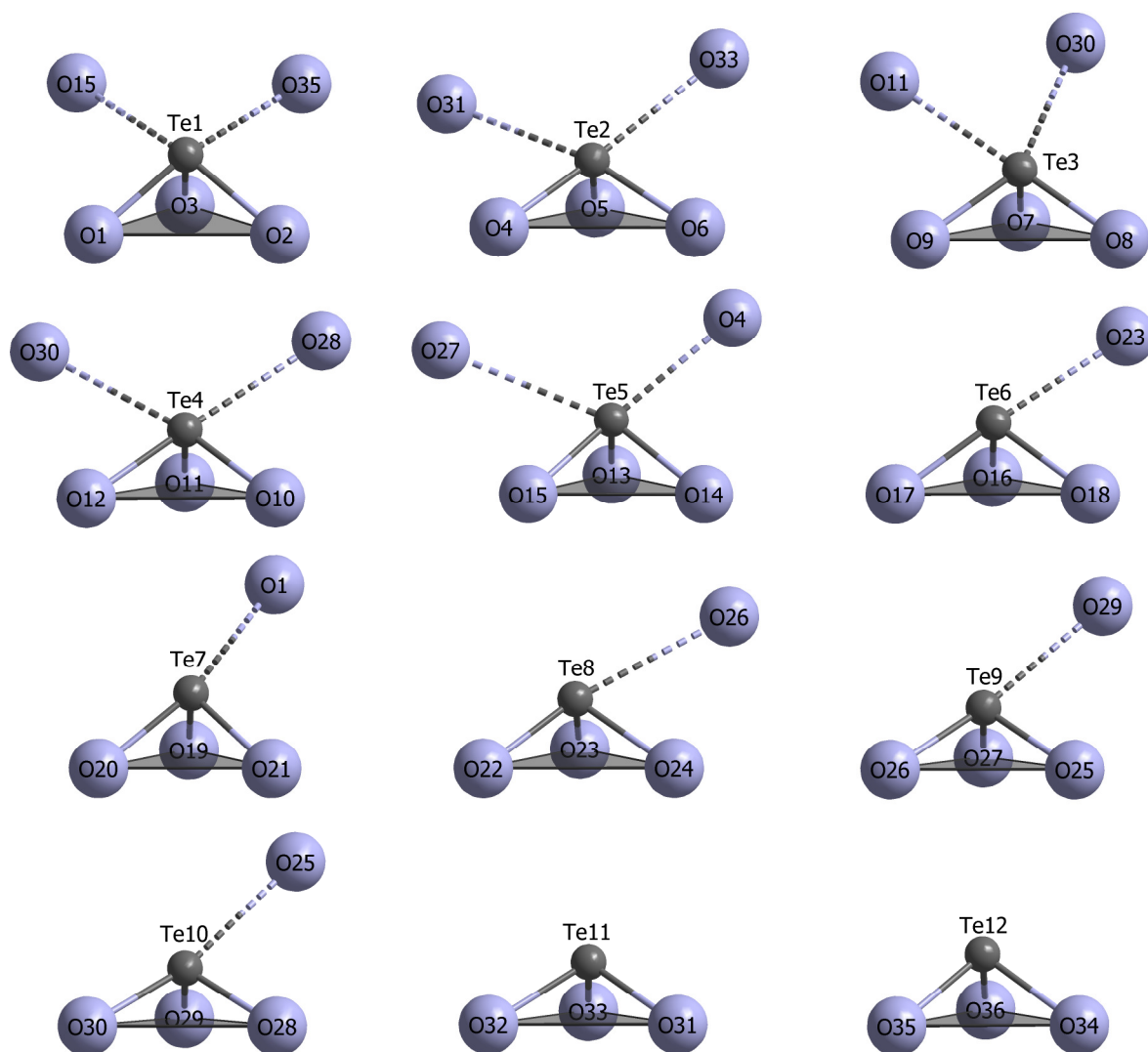


Abb. 3.2.2.e: Koordinationsumgebungen der Te^{4+} -Kationen in $Nd_2Te_3O_9$ im monoklinen A-Typ. Die sekundären $Te^{4+}\cdots O^{2-}$ -Kontakte sind gestrichelt dargestellt.

Aufgrund dieser starken sekundären $\text{Te}^{4+} \cdots \text{O}^{2-}$ -Wechselwirkungen liegen die einzelnen Oxotellurat(IV)-Anionen also *nicht* isoliert voneinander vor, sondern gruppieren sich zu Strängen gemäß $\frac{1}{\infty} \{[\text{Te}_{12}\text{O}_{36}]^{24-}\}$, die analog zu den Neodym(III)-Sauerstoff-Polyederketten die Kristallstruktur entlang [010] durchlaufen (Abb. 3.2.2.f). Die $[\text{TeO}_3]^{2-}$ -Einheiten bilden somit eine eigene Oxotellurat(IV)-Teilstruktur mit eindimensionalem Charakter aus.

Die $[(\text{Te}1)\text{O}_3]^{2-}$ - und $[(\text{Te}7)\text{O}_3]^{2-}$ -Anionen besetzen abwechselnd die Kanäle innerhalb der porösen $\frac{2}{\infty} \{[\text{Nd}_8\text{O}_{35}]^{46-}\}$ -Schichten und können daher über die Lücken in der Neodym(III)-Sauerstoff-Teilstruktur sekundäre $\text{Te}^{4+} \cdots \text{O}^{2-}$ -Kontakte zu den übrigen Oxotellurat(IV)-Einheiten, die sich zwischen den Schichten befinden, unterhalten (Abb. 3.2.2.g). Die Verknüpfung der $\frac{2}{\infty} \{[\text{Nd}_8\text{O}_{35}]^{46-}\}$ -Lagen in Richtung [001] erfolgt dabei über vier der zwölf $[\text{TeO}_3]^{2-}$ -Anionen (jene mit Te2 und Te9 – Te11). Während bei den $[(\text{Te}2)\text{O}_3]^{2-}$ -, $[(\text{Te}9)\text{O}_3]^{2-}$ - und $[(\text{Te}11)\text{O}_3]^{2-}$ -Gruppen jeweils alle drei Sauerstoffatome an der Verbindung zweier Schichten beteiligt sind, erfolgt die Verknüpfung bei $[(\text{Te}10)\text{O}_3]^{2-}$ ausschließlich über die O29–Te10–O30-Brücke.

Wie sich der *NIGGLI-Formel* $\frac{2}{\infty} \{[\text{Nd}_8\text{O}_{35}]^{46-}\}$ der Neodym(III)-Sauerstoff-Teilstruktur bereits entnehmen lässt, zählt ein Sauerstoffatom in der Kristallstruktur *nicht* zu den Koordinationssphären der Nd^{3+} -Kationen. Das Oxidation ($\text{O}28$) $^{2-}$ verfügt nämlich als Teil der Oxotellurat(IV)-Einheit $[(\text{Te}10)\text{O}_3]^{2-}$ außer dieser primären Anbindung mit $d(\text{Te}2 \cdots \text{O}28) = 272$ pm nur noch über einen sekundären Kontakt zu einem weiteren Te^{4+} -Kation. Zwar weist ($\text{O}28$) $^{2-}$ mit $d(\text{Te}10\text{--O}28) = 181$ pm den kürzesten primären Tellur(IV)-Sauerstoff-Abstand überhaupt auf, jedoch erscheint es mit einer Koordinationszahl von insgesamt nur 1+1 außergewöhnlich schwach an die Kationen gebunden. Diese extrem schwache Anbindung äußert sich auch in den deutlich höheren thermischen Auslenkungsparametern von ($\text{O}28$) $^{2-}$ verglichen mit den übrigen Sauerstoffatomen in der Kristallstruktur (vgl. Tabelle 3.2.3.b).

Zwischen den Schichten der Neodym(III)-Sauerstoff-Teilstruktur sowie innerhalb der Kanäle bleibt in der Struktur genügend Raum für die stereochemisch aktiven, *nicht*-bindenden Elektronenpaare (*lone pairs*) der Te^{4+} -Kationen. Die Verknüpfung der $\frac{2}{\infty} \{[\text{Nd}_8\text{O}_{35}]^{46-}\}$ -Schichten wird weiterhin über die sekundären $\text{Te}^{4+} \cdots \text{O}^{2-}$ -Wechselwirkungen zusätzlich stabilisiert, jedoch erfüllen diese keine wesentliche strukturbildende Funktion. Lässt man daher die Sekundärkontakte gänzlich außer Acht, kann die Struktur von $\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ im monoklinen *A-Typ* auch gemäß $\text{Nd}_2[\text{TeO}_3]_3$ beschrieben werden, ohne dass allerdings Ähnlichkeiten zum formelanalogen Neodym(III)-Oxoselenat(IV) $\text{Nd}_2[\text{SeO}_3]_3$ [64] festzustellen wären (vgl. Kap. 3.5.4).

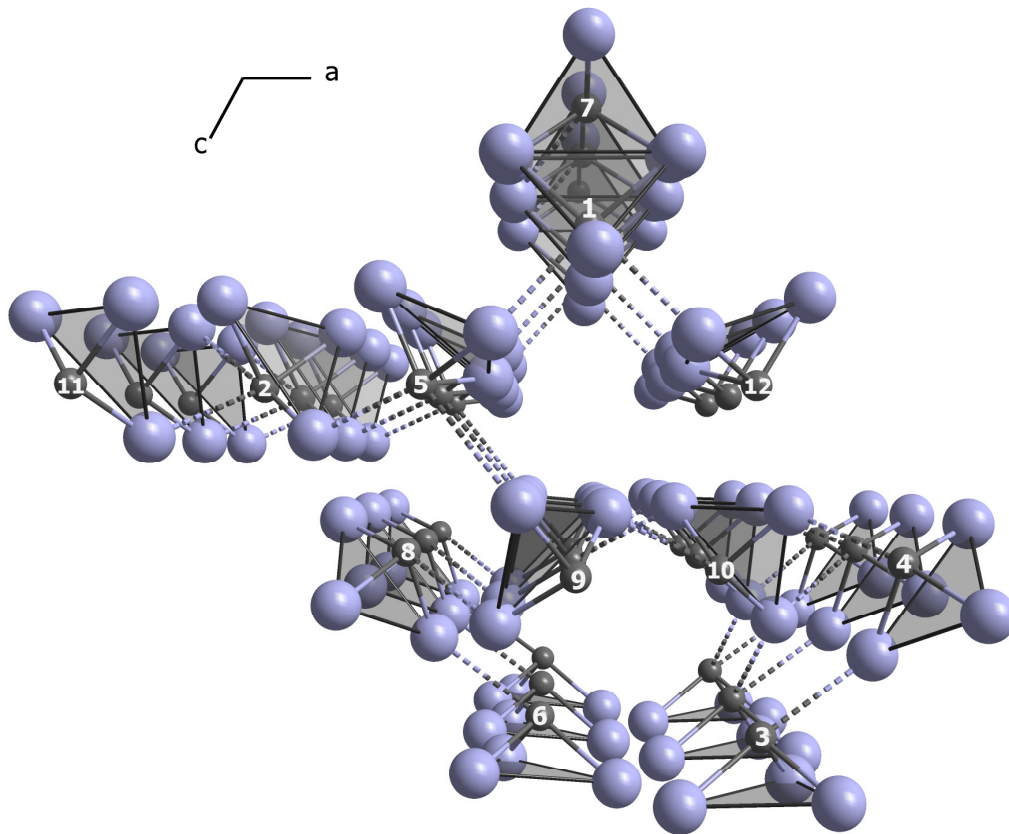


Abb. 3.2.2.f: Ein in Richtung $[010]$ verlaufender $\infty \{[Te_{12}O_{36}]^{24-}\}$ -Strang in $Nd_2Te_3O_9$ im monoklinen *A-Typ*. Die sekundären $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Kontakte sind gestrichelt dargestellt.

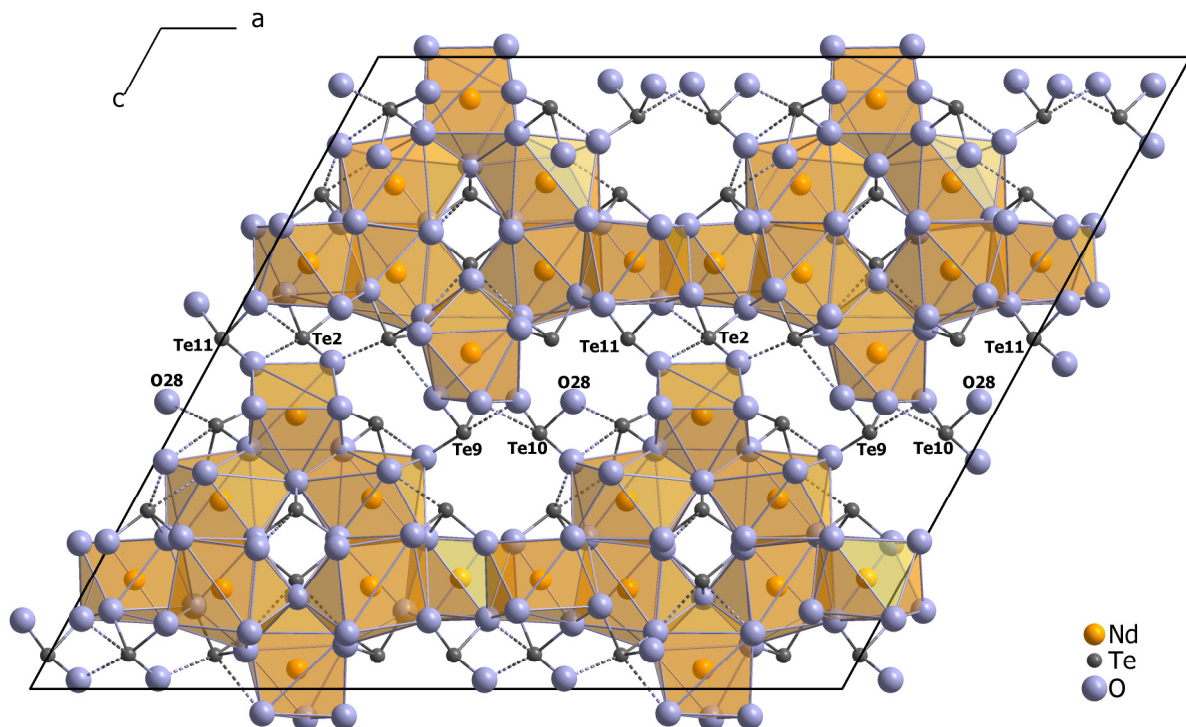


Abb. 3.2.2.g: Gesamtstruktur von $Nd_2Te_3O_9$ im monoklinen *A-Typ*. Die in Richtung $[001]$ gestapelten $\infty \{[Nd_8O_{35}]^{46-}\}$ -Schichten werden durch die $[TeO_3]^{2-}$ -Einheiten miteinander verknüpft. Das Sauerstoffatom $(O28)^{2-}$ zählt *nicht* zu den Koordinationssphären der Nd^{3+} -Kationen und ist mit CN = 1+1 außergewöhnlich schwach nur an Te^{4+} -Kationen gebunden.

3.2.3 Strukturdaten für $\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ im A-Typ

Tabelle 3.2.3.a: Kristallographische Daten für $\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ im *A-Typ* und deren Bestimmung

<i>Formel</i>	$\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{O}_9$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>Cc</i> (Nr. 9)
Zahl der Formeleinheiten (<i>Z</i>)	16
Gitterparameter, <i>a</i> / pm	2826,42(17)
<i>b</i> / pm	561,49(3)
<i>c</i> / pm	2511,92(15)
β / grad	118,841(4)
Berechnete Dichte (D_x / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	6,203
Molvolumen (V_m / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	131,43
Diffraktometer, Wellenlänge	κ -CCD (Fa. Nonius), Mo-K α : $\lambda = 71,07$ pm
Messbereich ($\pm h / \pm k / \pm l$)	37 / 7 / 33
Messgrenze (θ_{max} in grad)	28,3
<i>F</i> (000)	5568
Datenreduktion	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	numerisch mit <i>X-SHAPE</i> [25] bzw. <i>HABITUS</i> [26]
Absorptionskoeffizient (μ / mm^{-1})	21,61
Zahl der gemessenen Reflexe	53831
Symmetrieunabhängige Reflexe	8572
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	7540
R_{int} / R_σ	0,117 / 0,067
Strukturlösung und -verfeinerung	Programmpaket <i>SHELX-97</i> [29]
Streufaktoren	nach <i>International Tables, Vol. C</i> [65]
R_1 / R_1 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	0,051 / 0,041
wR_2	0,086
<i>Flack-x</i> -Parameter [66]	0,15(2)
Goodness of Fit (GooF)	1,030
Extinktionskoeffizient (g)	0,00006(1)
Restelektronendichte, <i>max.</i>	2,04
(ρ in $\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{pm}^{-3}$) <i>min.</i>	-1,72

Tabelle 3.2.3.b: Atomlagen und Koeffizienten der isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} in pm^2) für $Nd_2Te_3O_9$

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Nd1	4a	0,14999(4)	0,47510(18)	0,66200(5)	103(2)
Nd2	4a	0,33184(4)	0,46751(16)	0,65821(4)	103(2)
Nd3	4a	0,20823(4)	0,02084(18)	0,30083(4)	100(2)
Nd4	4a	0,39327(4)	0,02685(18)	0,29731(4)	96(2)
Nd5	4a	0,04506(4)	0,06430(17)	0,17518(4)	97(2)
Nd6	4a	0,44565(4)	0,06190(17)	0,17276(4)	90(2)
Nd7	4a	0,18465(4)	0,47392(15)	0,03107(4)	94(2)
Nd8	4a	0,35844(4)	0,01718(16)	0,43280(4)	96(2)
Te1	4a	0,24579(5)	0,14297(17)	0,17095(5)	88(2)
Te2	4a	0,40282(5)	0,46054(21)	0,55525(5)	88(2)
Te3	4a	0,47620(5)	0,48162(18)	0,78186(5)	86(2)
Te4	4a	0,44961(5)	0,48569(19)	0,41621(6)	94(2)
Te5	4a	0,29564(5)	0,00114(21)	0,55406(5)	89(3)
Te6	4a	0,10925(4)	0,48315(18)	0,78218(5)	95(2)
Te7	4a	0,29435(5)	0,38505(19)	0,78319(5)	103(2)
Te8	4a	0,25383(5)	0,48743(21)	0,41896(6)	99(3)
Te9	4a	0,14025(5)	0,01806(19)	0,90562(5)	108(3)
Te10	4a	0,04598(5)	0,47375(20)	0,40449(6)	125(2)
Te11	4a	0,00152(4)	0,42226(21)	0,55390(5)	96(2)
Te12	4a	0,09497(5)	0,0147(2)	0,55311(5)	97(2)
O1	4a	0,3170(5)	0,2364(19)	0,2237(5)	127(25)
O2	4a	0,2164(5)	0,2241(20)	0,2230(6)	144(26)
O3	4a	0,2327(4)	0,4650(18)	0,1464(5)	106(21)
O4	4a	0,3484(5)	0,2273(20)	0,5155(5)	149(25)
O5	4a	0,4542(5)	0,2854(17)	0,6230(5)	105(23)
O6	4a	0,3778(4)	0,3767(19)	0,1036(5)	124(23)
O7	4a	0,4169(4)	0,3150(18)	0,2392(5)	81(22)
O8	4a	0,0047(4)	0,1000(18)	0,7324(5)	120(22)
O9	4a	0,4340(5)	0,2160(18)	0,7395(5)	137(24)
O10	4a	0,4153(5)	0,3088(20)	0,9446(6)	231(29)
O11	4a	0,4314(5)	0,3603(18)	0,8423(5)	158(24)
O12	4a	0,3941(5)	0,2525(20)	0,3791(5)	125(25)
O13	4a	0,2606(5)	0,2735(19)	0,5619(5)	146(24)
O14	4a	0,3545(4)	0,0808(18)	0,6300(5)	123(22)
O15	4a	0,2686(5)	0,2241(17)	0,0897(5)	100(23)
O16	4a	0,1333(4)	0,3016(19)	0,2433(5)	115(23)
O17	4a	0,0383(4)	0,4109(18)	0,2306(5)	121(23)
O18	4a	0,1154(5)	0,2222(19)	0,7386(5)	149(25)
O19	4a	0,3230(4)	0,2611(19)	0,7360(5)	92(24)
O20	4a	0,3126(5)	0,1031(19)	0,8289(5)	151(24)
O21	4a	0,2233(4)	0,2692(21)	0,7385(5)	122(25)
O22	4a	0,3089(5)	0,2932(19)	0,9446(5)	180(26)
O23	4a	0,2061(5)	0,3638(20)	0,8454(5)	174(25)
O24	4a	0,2771(4)	0,2628(19)	0,3797(5)	108(24)
O25	4a	0,1418(5)	0,2304(21)	0,4544(5)	210(27)

Tabelle 3.2.3.b: Atomlagen und Koeffizienten der isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} in pm²) für Nd₂Te₃O₉ (Fortsetzung)

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
O26	4a	0,1720(5)	0,1400(22)	0,3662(5)	183(26)
O27	4a	0,1971(5)	0,1986(21)	0,9629(5)	172(26)
O28	4a	0,0261(6)	0,3329(25)	0,4554(6)	331(35)
O29	4a	0,0960(5)	0,3059(21)	0,9579(5)	183(27)
O30	4a	0,4864(5)	0,1724(21)	0,3595(6)	195(27)
O31	4a	0,4460(4)	0,1448(20)	0,5133(5)	130(23)
O32	4a	0,0551(5)	0,3673(19)	0,1082(5)	167(25)
O33	4a	0,4841(4)	0,2207(18)	0,1114(5)	84(23)
O34	4a	0,1421(5)	0,2698(20)	0,5706(5)	154(25)
O35	4a	0,1480(5)	0,2174(19)	0,0889(5)	124(23)
O36	4a	0,0906(5)	0,1029(19)	0,6225(5)	147(24)

^{a)} definiert als Temperaturfaktor der Form:

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}[U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$$

Tabelle 3.2.3.c: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) für Nd₂Te₃O₉ im *A*-Typ, Sekundärkontakte sind kursiv hervorgehoben

Nd1 – O21	234,2	Nd2 – O19	238,7	Nd3 – O2	237,0
– O2	244,0	– O6	246,2	– O26	241,0
– O34	248,1	– O14	246,2	– O24	241,6
– O35	250,2	– O15	248,8	– O21	243,5
– O32	251,1	– O1	251,3	– O23	244,7
– O36	256,1	– O13	252,9	– O16	247,2
– O3	257,1	– O7	258,7	– O18	268,9
– O16	262,5	– O3	270,0	– O20	277,0
– O18	291,4	– O9	296,9		
Nd4 – O1	236,7	Nd5 – O5	240,3	Nd6 – O5	239,1
– O12	240,4	– O8	240,8	– O14	240,1
– O19	244,6	– O36	243,7	– O9	242,5
– O11	244,7	– O17	245,4	– O33	244,2
– O30	246,4	– O18	245,5	– O17	245,3
– O7	247,8	– O32	250,4	– O8	249,4
– O9	262,9	– O33	256,8	– O6	257,0
– O20	284,8	– O16	260,9	– O7	260,1
Nd7 – O13	236,9	Nd8 – O22	234,2		
– O34	237,9	– O10	235,7		
– O25	238,3	– O20	238,4		
– O27	245,4	– O12	242,8		
– O29	247,1	– O31	242,8		
– O15	252,8	– O24	245,2		
– O3	253,8	– O4	252,3		
– O35	259,0				

Tabelle 3.2.3.c: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) für $Nd_2Te_3O_9$ im *A-Typ*, Sekundärkontakte sind kursiv hervorgehoben (*Fortsetzung*)

Te1 – O1	187,4	Te2 – O4	189,6	Te3 – O7	187,8
– O2	191,1	– O5	189,4	– O8	189,8
– O3	188,9	– O6	190,7	– O9	188,6
– <i>O15</i>	<i>246,1</i>	– <i>O31</i>	<i>264,4</i>	– <i>O11</i>	<i>249,9</i>
– <i>O35</i>	<i>256,2</i>	– <i>O33</i>	<i>270,6</i>	– <i>O30</i>	<i>266,9</i>
Te4 – O10	185,8	Te5 – O13	188,4	Te6 – O16	187,6
– O11	188,1	– O14	188,3	– O17	188,4
– O12	190,6	– O15	190,8	– O18	188,6
– <i>O28</i>	<i>271,9</i>	– <i>O4</i>	<i>248,3</i>	– <i>O23</i>	<i>250,5</i>
– <i>O30</i>	<i>276,3</i>	– <i>O27</i>	<i>284,3</i>		
Te7 – O19	186,2	Te8 – O22	184,1	Te9 – O25	184,4
– O20	187,6	– O23	187,7	– O26	185,4
– O21	188,1	– O24	190,2	– O27	185,7
– <i>O1</i>	<i>284,1</i>	– <i>O26</i>	<i>281,8</i>	– <i>O29</i>	<i>274,1</i>
Te10 – O28	180,9	Te11 – O31	187,7	Te12 – O34	185,8
– O29	187,1	– O32	188,6	– O35	185,9
– O30	187,6	– O33	191,4	– O36	187,2
– <i>O25</i>	<i>273,8</i>				

Tabelle 3.2.3.d: Ausgewählte Winkel ($\angle/grad$) für $Nd_2Te_3O_9$ im *A-Typ*, Sekundärkontakte sind kursiv hervorgehoben

O1 – Te1 – O2	97,1	O4 – Te2 – O5	99,8
O1 – Te1 – O3	86,4	O4 – Te2 – O6	102,1
O2 – Te1 – O3	85,1	O5 – Te2 – O6	91,9
<i>O15</i> – Te1 – O1	<i>85,0</i>	<i>O31</i> – Te2 – O4	<i>74,7</i>
<i>O15</i> – Te1 – O2	<i>153,9</i>	<i>O31</i> – Te2 – O5	<i>73,1</i>
<i>O15</i> – Te1 – O3	<i>69,0</i>	<i>O31</i> – Te2 – O6	<i>163,5</i>
<i>O15</i> – Te1 – <i>O35</i>	<i>85,2</i>	<i>O31</i> – Te2 – <i>O33</i>	<i>101,6</i>
<i>O35</i> – Te1 – O1	<i>153,8</i>	<i>O33</i> – Te2 – O4	<i>176,3</i>
<i>O35</i> – Te1 – O2	<i>81,6</i>	<i>O33</i> – Te2 – O5	<i>78,4</i>
<i>O35</i> – Te1 – O3	<i>67,4</i>	<i>O33</i> – Te2 – O6	<i>81,2</i>
O7 – Te3 – O8	88,3	O10 – Te4 – O11	98,6
O7 – Te3 – O9	90,5	O10 – Te4 – O12	97,6
O8 – Te3 – O9	104,7	O11 – Te4 – O12	94,4
<i>O11</i> – Te3 – O7	<i>86,4</i>	<i>O28</i> – Te4 – O10	<i>84,3</i>
<i>O11</i> – Te3 – O8	<i>174,6</i>	<i>O28</i> – Te4 – O11	<i>79,1</i>
<i>O11</i> – Te3 – O9	<i>76,4</i>	<i>O28</i> – Te4 – O12	<i>173,5</i>
<i>O11</i> – Te3 – <i>O30</i>	<i>70,6</i>	<i>O28</i> – Te4 – <i>O30</i>	<i>101,1</i>
<i>O30</i> – Te3 – O7	<i>74,8</i>	<i>O30</i> – Te4 – O10	<i>172,1</i>
<i>O30</i> – Te3 – O8	<i>107,1</i>	<i>O30</i> – Te4 – O11	<i>76,9</i>
<i>O30</i> – Te3 – O9	<i>144,4</i>	<i>O30</i> – Te4 – O12	<i>76,4</i>

Tabelle 3.2.3.d: Ausgewählte Winkel (\angle/grad) für $\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ im *A-Typ*, Sekundärkontakte sind kursiv hervorgehoben (*Fortsetzung*)

O13 – Te5 – O14	87,2	O16 – Te6 – O17	88,3
O13 – Te5 – O15	98,1	O16 – Te6 – O18	92,3
O14 – Te5 – O15	92,2	O17 – Te6 – O18	102,2
<i>O4 – Te5 – O13</i>	<i>94,0</i>	<i>O23 – Te6 – O16</i>	<i>86,7</i>
<i>O4 – Te5 – O14</i>	<i>82,7</i>	<i>O23 – Te6 – O17</i>	<i>102,2</i>
<i>O4 – Te5 – O15</i>	<i>166,7</i>	<i>O23 – Te6 – O18</i>	<i>77,5</i>
<i>O4 – Te5 – O27</i>	<i>115,2</i>		
<i>O27 – Te5 – O13</i>	<i>92,6</i>		
<i>O27 – Te5 – O14</i>	<i>162,1</i>		
<i>O27 – Te5 – O15</i>	<i>70,1</i>		
O19 – Te7 – O20	90,0	O22 – Te8 – O23	97,5
O19 – Te7 – O21	99,1	O22 – Te8 – O24	100,2
O20 – Te7 – O21	88,5	O23 – Te8 – O24	92,9
<i>O1 – Te7 – O19</i>	<i>70,5</i>	<i>O26 – Te8 – O22</i>	<i>172,0</i>
<i>O1 – Te7 – O20</i>	<i>152,6</i>	<i>O26 – Te8 – O23</i>	<i>78,9</i>
<i>O1 – Te7 – O21</i>	<i>113,0</i>	<i>O26 – Te8 – O24</i>	<i>73,0</i>
O25 – Te9 – O26	97,5	O28 – Te10 – O29	99,4
O25 – Te9 – O27	99,4	O28 – Te10 – O30	100,9
O26 – Te9 – O27	102,4	O29 – Te10 – O30	100,8
<i>O29 – Te9 – O25</i>	<i>89,9</i>	<i>O25 – Te10 – O28</i>	<i>92,1</i>
<i>O29 – Te9 – O26</i>	<i>172,4</i>	<i>O25 – Te10 – O29</i>	<i>76,3</i>
<i>O29 – Te9 – O27</i>	<i>74,5</i>	<i>O25 – Te10 – O30</i>	<i>167,1</i>
O31 – Te11 – O32	98,4	O34 – Te12 – O35	96,2
O31 – Te11 – O33	103,7	O34 – Te12 – O36	86,3
O32 – Te11 – O33	97,5	O35 – Te12 – O36	97,7

Tabelle 3.2.3.e: Motive der gegenseitigen Zuordnung für $Nd_2Te_3O_9$ im A-Typ

	Nd1	Nd2	Nd3	Nd4	Nd5	Nd6	Nd7	Nd8	Te1	Te2	CN
O1	0/0	1/1	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	3
O2	1/1	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	3
O3	1/1	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	1/1	0/0	4
O4	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	1/1	2
O5	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	1/1	0/0	0/0	0/0	1/1	3
O6	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	1/1	3
O7	0/0	1/1	0/0	1/1	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	3
O8	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	2
O9	0/0	0+1/0+1	0/0	1/1	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	2+1
O10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	1
O11	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1
O12	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	2
O13	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	2
O14	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	2
O15	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0+1/0+1	0/0	2+1
O16	1/1	0/0	1/1	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	3
O17	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	1/1	0/0	0/0	0/0	1/1	3
O18	0+1/0+1	0/0	1/1	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	3+1
O19	0/0	1/1	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	3
O20	0/0	0/0	1/1	1/1	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	1/1	4
O21	1/1	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	3
O22	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	1/1	2
O23	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	2
O24	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	1/1	3
O25	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	1/1	2
O26	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	2
O27	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	1/1	2
O28	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	1
O29	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	1/1	2
O30	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	2
O31	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0+1/0+1	1+1
O32	1/1	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	3
O33	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	1/1	0/0	0/0	0/0	0+1/0+1	2+1
O34	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	1/1	3
O35	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0+1/0+1	1/1	3+1
O36	1/1	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	3
CN	8+1	8+1	8	8	8	8	8	7	3+2	3+2	

Tabelle 3.2.3.e: Motive der gegenseitigen Zuordnung für $\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ im *A-Typ* (Fortsetzung)

	Te3	Te4	Te5	Te6	Te7	Te8	Te9	Te10	Te11	Te12	CN
O1	0/0	0/0	0/0	0/0	0+1/0+1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0+1
O2	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0
O3	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0
O4	0/0	0/0	0+1/0+1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0+1
O5	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0
O6	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0
O7	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1
O8	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1
O9	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1
O10	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1
O11	0+1/0+1	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1+1
O12	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1
O13	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1
O14	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1
O15	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1
O16	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1
O17	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1
O18	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1
O19	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1
O20	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1
O21	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1
O22	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	1
O23	0/0	0/0	0/0	0+1/0+1	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	1+1
O24	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	1
O25	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0+1/0+1	0/0	0/0	1+1
O26	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0+1/0+1	1/1	0/0	0/0	0/0	1+1
O27	0/0	0/0	0+1/0+1	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	1+1
O28	0/0	0+1/0+1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	1+1
O29	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0+1/0+1	1/1	0/0	0/0	1+1
O30	0+1/0+1	0+1/0+1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	1+2
O31	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	1
O32	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	1
O33	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	1
O34	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	1
O35	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	1
O36	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	1
CN	3+2	3+2	3+2	3+1	3+1	3+1	3+1	3+1	3	3	

3.2.4 Strukturbeschreibung von $Dy_2Te_3O_9$ im B-Typ

$Dy_2Te_3O_9$ [46, 47] kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit den Gitterparametern $a = 1373,08(9)$, $b = 538,52(3)$, $c = 2274,13(14)$ pm, $\beta = 99,021(4)^\circ$ sowie acht Formeleinheiten pro Elementarzelle und ist der bislang einzige einkristalline Vertreter des *B-Typs*. Alle Teilchen befinden sich auf der allgemeinen Lage $4e$ (Tab. 3.2.5.b). Die Kristallstruktur weist vier kristallographisch unabhängige Dy^{3+} -Kationen auf, die von O^{2-} -Anionen entweder siebenfach in Form von einfach überkappten (Dy4) oder achtfach in Gestalt von zweifach überkappten trigonalen Prismen (Dy1 – Dy3) koordiniert sind (Abb. 3.2.4.a). Die Dysprosium–Sauerstoff-Abstände liegen zwischen 225 und 264 pm (vgl. Tab. 3.2.5.c) und damit im durchaus üblichen Bereich für Dysprosium(III)-Oxotellurate(IV) (vgl. $d(Dy-O) = 227 - 252$ pm in $Dy_2Te_4O_{11}$ [56], $d(Dy-O) = 221 - 275$ pm in $Dy_2Te_5O_{13}$ [57]).

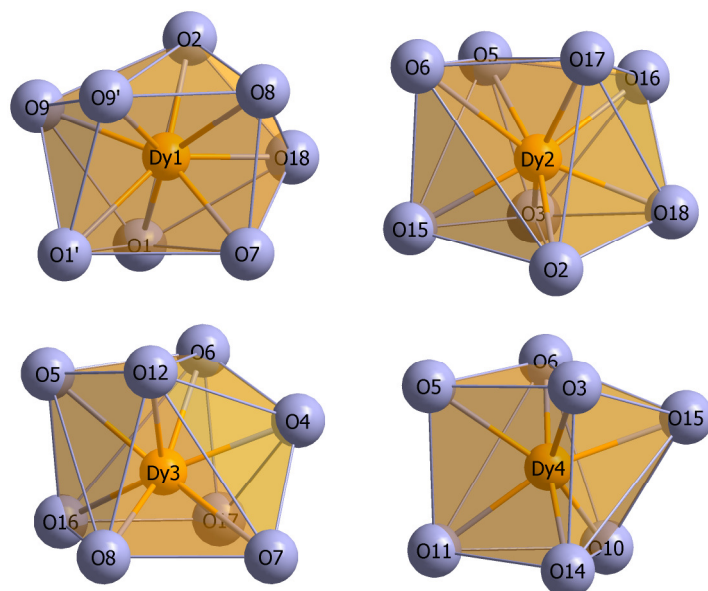


Abb. 3.2.4.a:

Koordinationspolyeder der Dy^{3+} -Kationen in $Dy_2Te_3O_9$ im monoklinen *B-Typ*.

Kernstücke der stets über gemeinsame Polyederkanten kondensierten Dysprosium–Sauerstoff-Teilstruktur stellen längs $[010]$ verlaufende Zickzack-Ketten aus $[(Dy1)O_8]^{13-}$ -Polyedern dar, die durch jeweils zwei weitere Zickzack-Ketten aus sich abwechselnden $[(Dy2)O_8]^{13-}$ - und $[(Dy3)O_8]^{13-}$ -Polyedern untereinander in Richtung $[001]$ und $[00\bar{1}]$ verknüpft werden (Abb. 3.2.4.b, *oben*). Dadurch entsteht eine Grundsicht, die Kanäle in Fortpflanzungsrichtung der beiden Kettenarten enthält. Zuletzt versteifen dann $[(Dy4)O_7]^{11-}$ -Polyeder die Zickzack-Ketten aus $[(Dy2)O_8]^{13-}$ - und $[(Dy3)O_8]^{13-}$ -Polyedern durch Überdeckung eines der beiden quadratischen Freiräume an der Ober- bzw. der Unterseite einer jeden Grundsicht (Abb. 3.2.4.b, *unten*). Insgesamt resultieren daraus stark gewellte $\infty \{[Dy_4O_{17}]^{22-}\}$ -Schichten parallel zur (100) -Ebene, die muldenartige Vertiefungen im Bereich der $[(Dy1)O_8]^{13-}$ -Polyederketten aufweisen (Abb. 3.2.4.c).

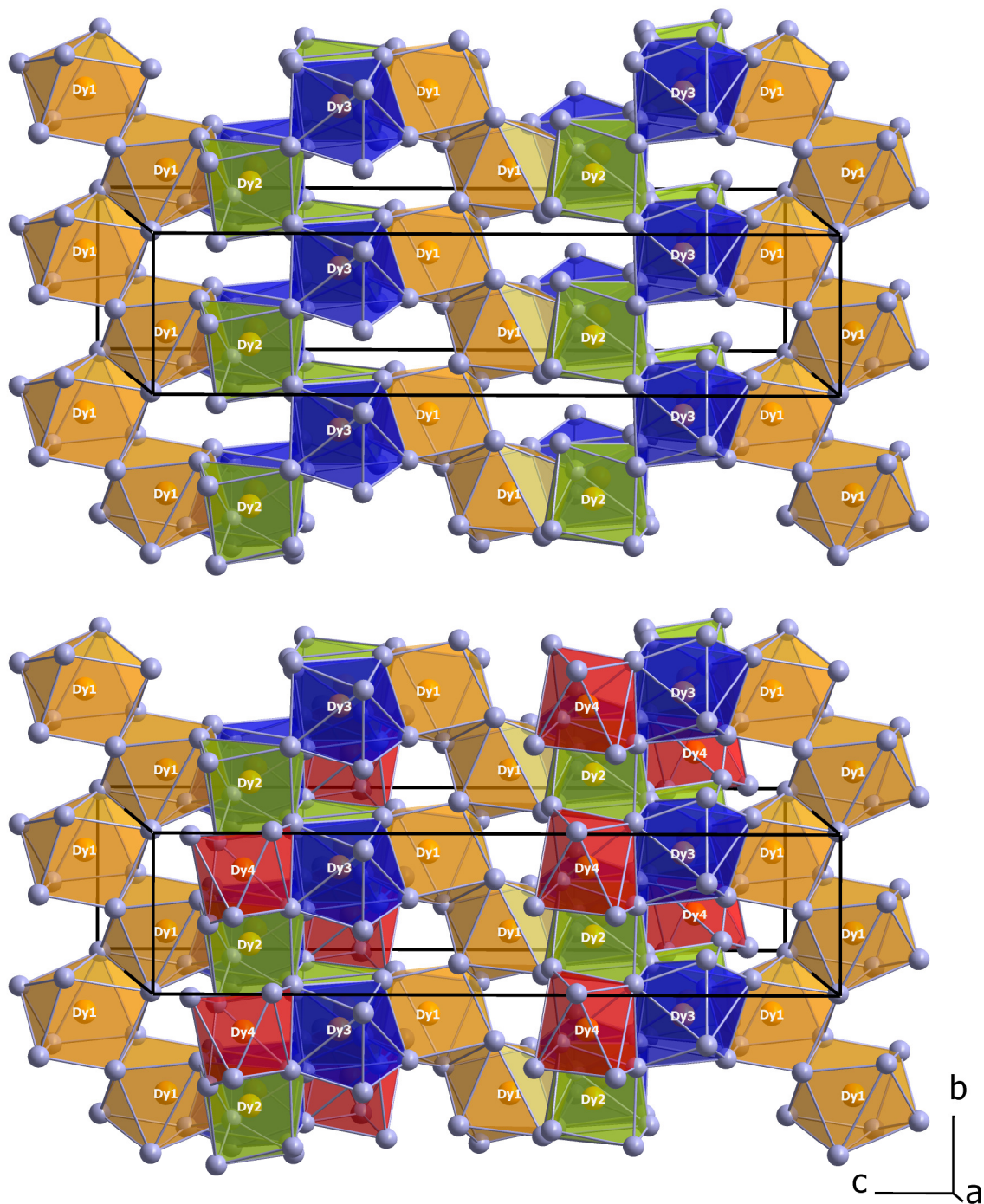


Abb. 3.2.4.b: Längs [010] verlaufende Zickzack-Ketten aus jeweils kantenverknüpften $[(Dy1)O_8]^{13-}$ - sowie $[(Dy2)O_8]^{13-}$ plus $[(Dy3)O_8]^{13-}$ -Polyedern, die ihrerseits über Kanten zu einer Schicht zusammentreten (*oben*). $[(Dy4)O_7]^{11-}$ -Polyeder schließen sich ober- und unterhalb der Dy2–Dy3-Polyederketten an (*unten*).

Die sechs Te^{4+} -Kationen bilden jeweils mit drei Sauerstoffatomen in primärer Koordinationssphäre ($d(Te-O) = 184 - 195$ pm) und ihren *nicht*-bindenden Elektronenpaaren die für Oxotellurate(IV) typischen ψ^1 -Tetraeder der Form $[TeO_3]^{2-}$ aus. Die drei Te^{4+} -Kationen Te1 – Te3 weisen zusätzlich starke sekundäre $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Kontakte ($d(Te \cdots O) = 232 - 282$ pm) zu O^{2-} -Anionen jeweils benachbarter Oxotellurat(IV)-

Einheiten auf, während an $Te_4 - Te_6$ keine sekundären Wechselwirkungen beobachtet werden können. Das Tellur(IV)-Kation $(Te_1)^{4+}$ verfügt dabei über drei Sekundärkontakte, wodurch sich insgesamt eine Koordinationsumgebung von drei *plus* drei Sauerstoffatomen ($CN = 3+3$) ergibt, $(Te_2)^{4+}$ und $(Te_3)^{4+}$ betätigen dagegen jeweils nur zwei sekundäre $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Kontakte ($CN = 3+2$) (Abb. 3.2.4.d).

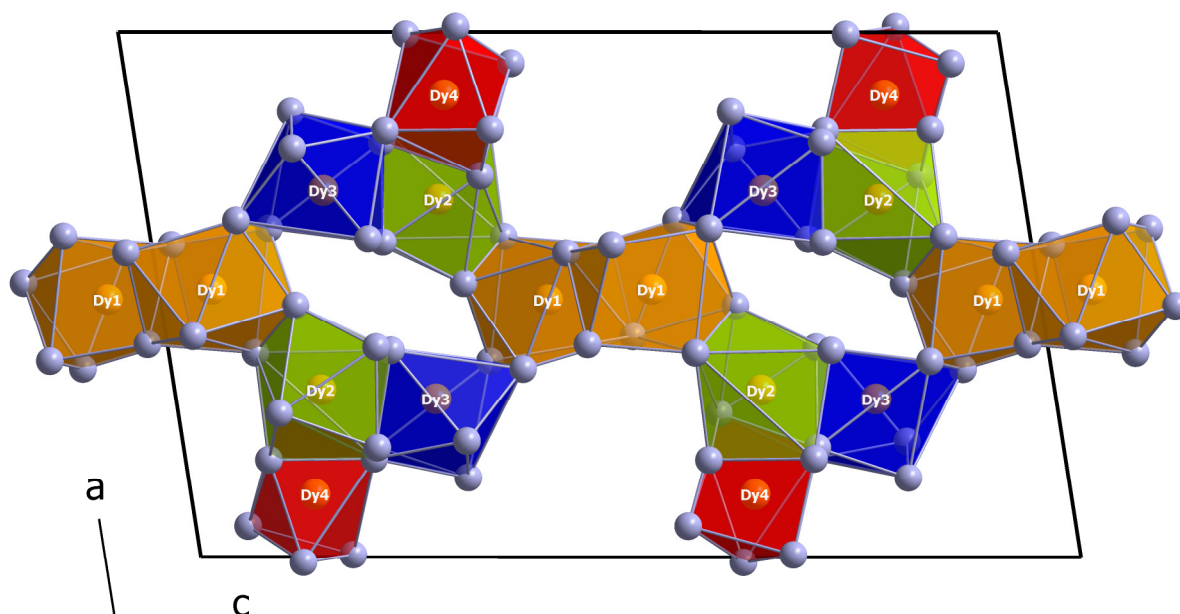


Abb. 3.2.4.c: Parallel der (100)-Ebene liegende, stark gewellte $\frac{2}{\infty} \{[Dy_4O_{17}]^{22-}\}$ -Schicht.

Fünf der sechs $[TeO_3]^{2-}$ -Anionen (jene mit $Te_1 - Te_5$) verbinden sich über diese sekundären Sauerstoffkontakte zu einem schlauchartigen $\frac{1}{\infty} \{[Te_5O_{15}]^{10-}\}$ -Strang entlang $[010]$, durch dessen Zentrum die 2_1 -Schraubenachse verläuft (Abb. 3.2.4.e, *links*). Kernstück dieses inversionssymmetrischen Strangs bilden $[(Te_2)O_3]^{2-}$ - und $[(Te_4)O_3]^{2-}$ -Anionen, die nach Art einer sich entlang der Schraubenachse windenden Spirale angeordnet sind, woran sich jeweils drei weitere Oxotellurat(IV)-Einheiten (mit Te_1 , Te_3 und Te_5) anschließen (Abb. 3.2.4.e, *rechts*). Letztere kleiden die Mulden jeweils einer der $\frac{2}{\infty} \{[Dy_4O_{17}]^{22-}\}$ -Schichten aus, während der Zentralbereich gleichzeitig Kontakt zu zwei benachbarten Schichten unterhält (Abb. 3.2.4.f). Die Verknüpfung der in Richtung $[100]$ gestapelten $\frac{2}{\infty} \{[Dy_4O_{17}]^{22-}\}$ -Schichten erfolgt ausschließlich durch die $[(Te_4)O_3]^{2-}$ -Anionen des $\frac{1}{\infty} \{[Te_5O_{15}]^{10-}\}$ -Strangs über $Dy_3-O_{12}-Te_4-O_{10}-Dy_4$ -Brücken. Bemerkenswert ist, dass die $[(Te_6)O_3]^{2-}$ -Einheiten keinerlei Kontakt zu den übrigen Oxotellurat(IV)-Anionen aufweisen, sondern völlig isoliert davon die Kanäle innerhalb der Dysprosium-Sauerstoff-Polyederschichten alternierend ausfüllen (Abb. 3.2.4.f). Zwischen den $\frac{2}{\infty} \{[Dy_4O_{17}]^{22-}\}$ -Schichten sowie innerhalb ihrer Kanäle bleibt aber noch genügend Raum für die stereochemisch aktiven, *nicht*-bindenden Elektronenpaare (*lone pairs*) der Te^{4+} -Kationen.

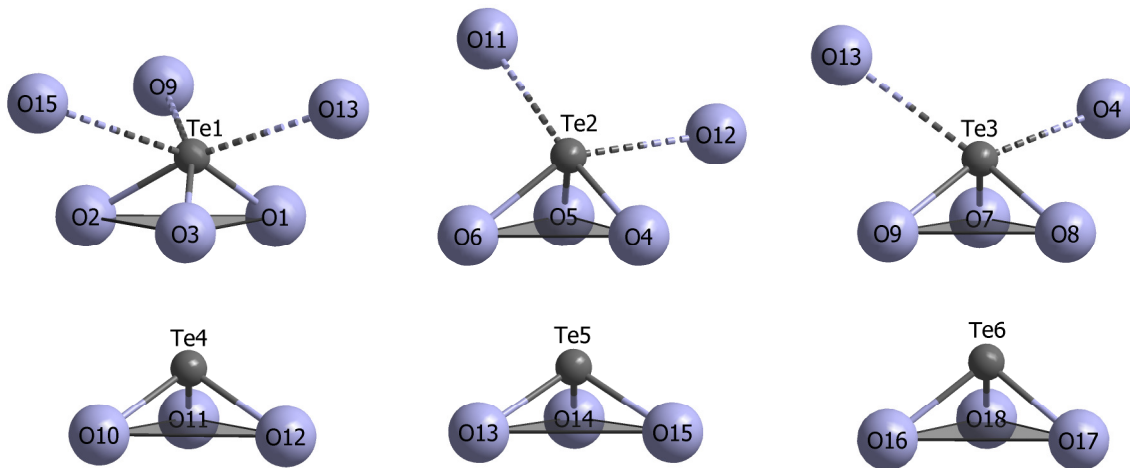


Abb. 3.2.4.d: Koordinationsumgebungen der Te^{4+} -Kationen in $\text{Dy}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ im monoklinen *B-Typ*. Die sekundären $\text{Te}^{4+}\cdots\text{O}^{2-}$ -Kontakte sind gestrichelt dargestellt.

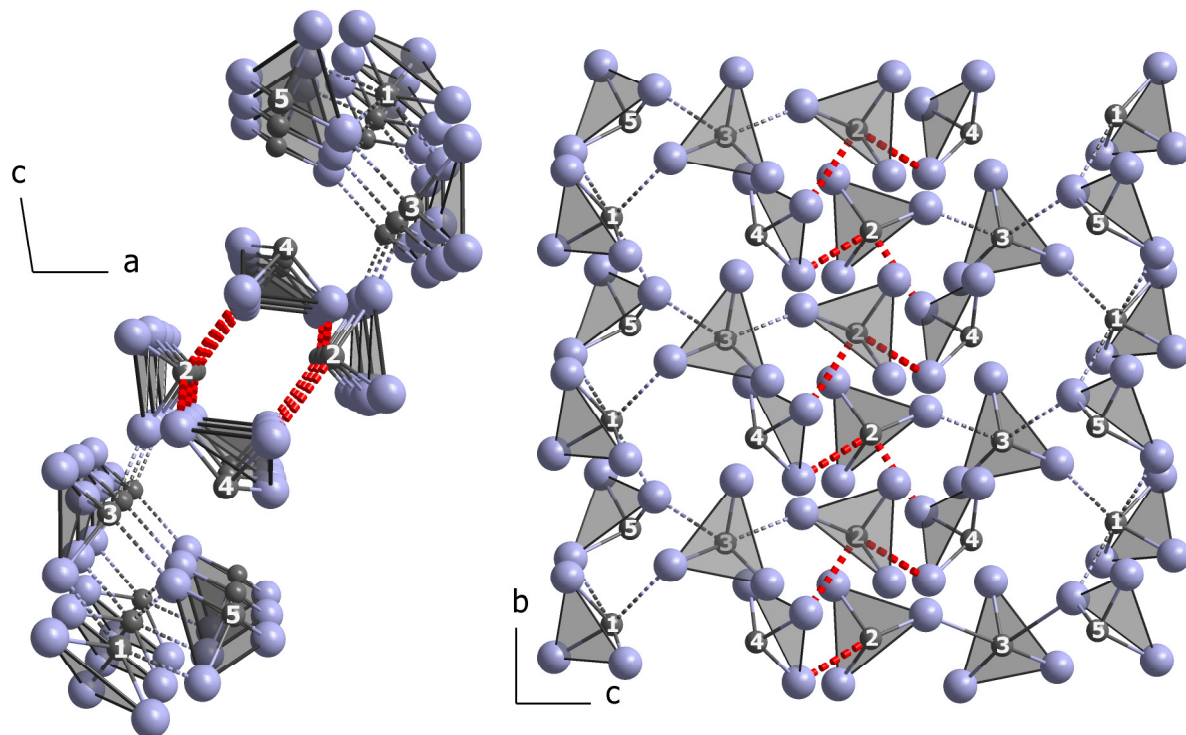


Abb. 3.2.4.e: Blick entlang des $\infty \{[\text{Te}_5\text{O}_{15}]^{10-}\}$ -Strangs (*links*) und eine Seitenansicht (*rechts*), der sich über die sekundären $\text{Te}^{4+}\cdots\text{O}^{2-}$ -Kontakte entlang der 2_1 -Schraubenachse in Richtung $[010]$ windet. Die Sekundärkontakte im Kernbereich sind rot hervorgehoben.

Hervorzuheben ist weiterhin die Sonderrolle von $(\text{O}13)^{2-}$, welches analog zu $(\text{O}28)^{2-}$ in der Kristallstruktur von $\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ im *A-Typ* (vgl. Kap. 3.2.2 und 3.2.3) ebenfalls *nicht* zu den Koordinationssphären der Seltenerdmetall(III)-Kationen zählt und damit auch ungewöhnlich schwach an die Tellur(IV)-Kationen gebunden erscheint, da es neben einer einzigen direkten Anbindung an $(\text{Te}5)^{4+}$ nur noch zwei sekundäre Kontakte zu $(\text{Te}1)^{4+}$ und $(\text{Te}3)^{4+}$ unterhält (vgl. Tab. 3.4.2.c).

Lässt man die sekundären $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Wechselwirkungen in $Dy_2Te_3O_9$ gänzlich außer Acht, denen wie auch im *A-Typ* der Zusammensetzung $M_2Te_3O_9$ tatsächlich keine essentiell strukturtragende Funktion zukommt, so kann der Aufbau auch gemäß $Dy_2[TeO_3]_3$ formuliert werden. Allerdings lassen sich keine strukturellen Analogien zu den Seltenerdmetall(III)-Oxoselenaten(IV) des Formeltyps $M_2Se_3O_9$ ($\equiv M_2[SeO_3]_3$) [64, 67-74] aufzeigen, weder zum in derselben Raumgruppe kristallisierenden monoklinen $Nd_2[SeO_3]_3$ [64] noch zu einer der vier weiteren Modifikationen (vgl. Kap. 3.5.4).

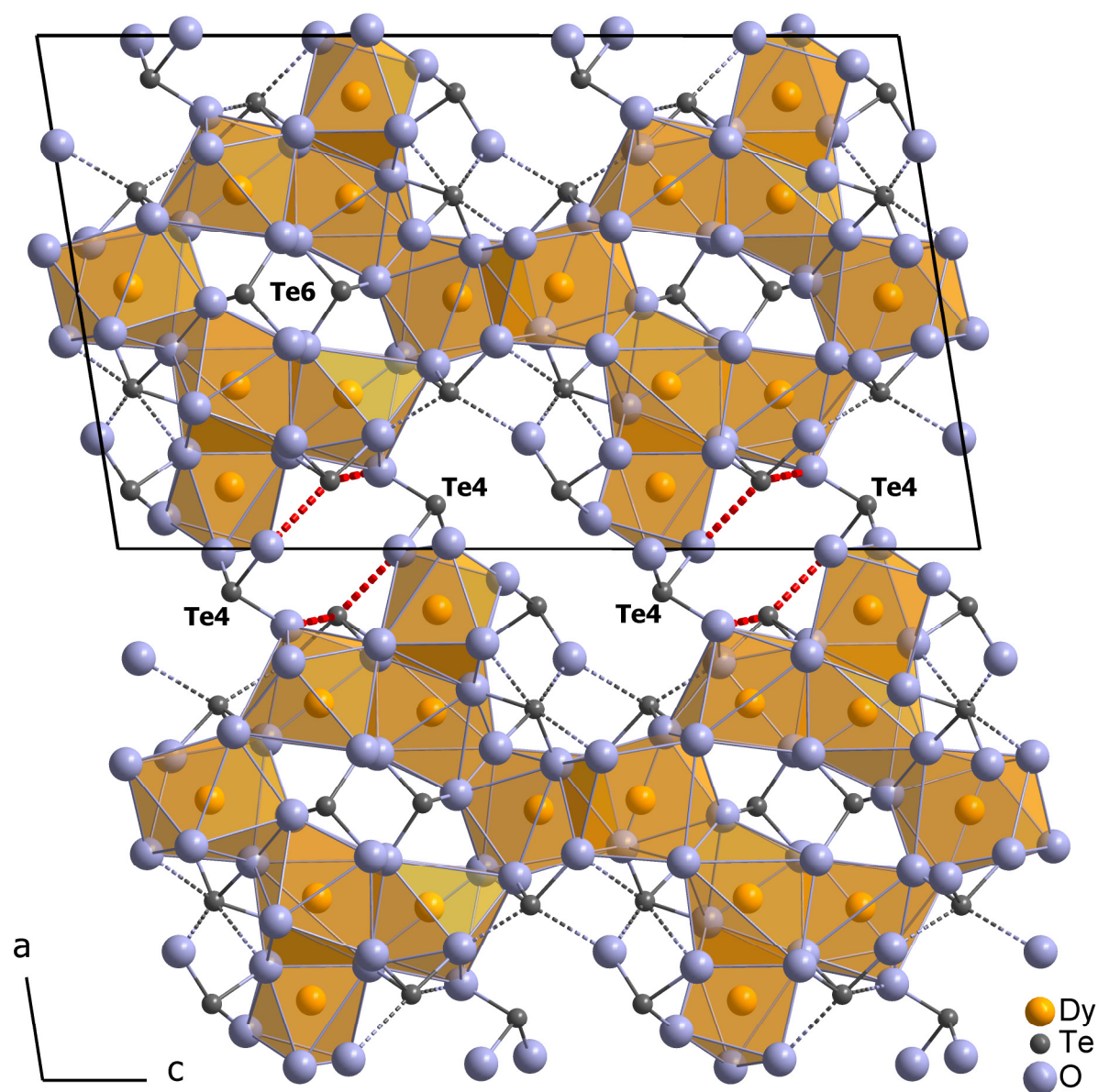


Abb. 3.2.4.f: Gesamtstruktur von $Dy_2Te_3O_9$ im monoklinen *B-Typ*. Die in Richtung $[100]$ gestapelten ${}_2\{[Dy_4O_{17}]^{22-}\}$ -Schichten werden durch die $[(Te4)O_3]^{2-}$ -Einheiten miteinander verbunden. Die $[(Te6)O_3]^{2-}$ -Anionen besetzen die Kanäle in den Dysprosium-Sauerstoff-Polyederschichten und sind dadurch von den restlichen Oxotellurat(IV)-Einheiten isoliert.

3.2.5 Strukturdaten für Dy₂Te₃O₉ im B-Typ

Tabelle 3.2.5.a: Kristallographische Daten für Dy₂Te₃O₉ im *B-Typ* und deren Bestimmung

<i>Formel</i>	Dy ₂ Te ₃ O ₉
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Zahl der Formeleinheiten (<i>Z</i>)	8
Gitterparameter, <i>a</i> / pm	1373,08(9)
<i>b</i> / pm	538,52(3)
<i>c</i> / pm	2275,13(14)
<i>β</i> / grad	99,021(4)
Berechnete Dichte (<i>D_x</i> / g · cm ⁻³)	6,810
Molvolumen (<i>V_m</i> / cm ³ · mol ⁻¹)	125,07
Diffraktometer, Wellenlänge	κ-CCD (Fa. Nonius), Mo-Kα: λ = 71,07 pm
Messbereich (± <i>h</i> / ± <i>k</i> / ± <i>l</i>)	17 / 6 / 29
Messgrenze (<i>θ_{max}</i> in grad)	27,5
<i>F</i> (000)	2880
Datenreduktion	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren
Absorptionskorrektur	Numerisch mit <i>X-SHAPE</i> [25] bzw. <i>HABITUS</i> [26]
Absorptionskoeffizient (<i>μ</i> / mm ⁻¹)	28,20
Zahl der gemessenen Reflexe	32029
Symmetrieunabhängige Reflexe	3782
Zahl der Reflexe mit <i>F_o</i> ≥ 4σ(<i>F_o</i>)	3618
<i>R_{int}</i> / <i>R_σ</i>	0,048 / 0,025
Strukturlösung und -verfeinerung	Programmpaket <i>SHELX-97</i> [29]
Streufaktoren	Nach <i>International Tables, Vol. C</i> [65]
<i>R₁</i> / <i>R_w</i> mit <i>F_o</i> ≥ 4σ(<i>F_o</i>)	0,028 / 0,026
<i>wR₂</i>	0,063
Goodness of Fit (GooF)	1,110
Extinktionskoeffizient (g)	0,00042(2)
Restelektronendichte, <i>max.</i>	1,57
(ρ in e ⁻ · 10 ⁻⁶ pm ⁻³) <i>min.</i>	-2,07

Tabelle 3.2.5.b: Atomlagen und Koeffizienten der isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} in pm^2) für $Dy_2Te_3O_9$

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Dy1	4e	0,49010(2)	0,25246(6)	0,43997(1)	74(1)
Dy2	4e	0,68205(2)	0,27601(6)	0,33372(1)	79(1)
Dy3	4e	0,30101(2)	0,29541(6)	0,29529(1)	87(1)
Dy4	4e	0,11916(2)	0,25932(6)	0,14076(1)	81(1)
Te1	4e	0,31235(3)	0,29070(8)	0,04646(2)	71(1)
Te2	4e	0,86898(3)	0,27622(8)	0,24172(2)	82(1)
Te3	4e	0,69506(3)	0,30939(8)	0,08720(2)	73(1)
Te4	4e	0,08462(3)	0,29329(8)	0,37649(2)	94(1)
Te5	4e	0,88754(3)	0,26151(8)	0,47508(2)	100(1)
Te6	4e	0,49693(3)	0,20959(8)	0,19359(2)	77(1)
O1	4e	0,4199(3)	0,1017(9)	0,0305(2)	126(9)
O2	4e	0,6115(3)	0,0230(8)	0,4015(2)	108(9)
O3	4e	0,2731(3)	0,1306(8)	0,1144(2)	114(9)
O4	4e	0,7793(3)	0,1623(9)	0,1770(2)	143(9)
O5	4e	0,2083(3)	0,0016(8)	0,2200(2)	104(9)
O6	4e	0,8128(3)	0,0169(9)	0,2856(2)	136(9)
O7	4e	0,3578(3)	0,4997(9)	0,3996(2)	140(9)
O8	4e	0,3725(3)	0,0113(9)	0,3635(2)	108(9)
O9	4e	0,5954(3)	0,4179(8)	0,0227(2)	109(9)
O10	4e	0,0101(3)	0,0156(9)	0,3845(2)	214(11)
O11	4e	0,9956(3)	0,4914(9)	0,3266(2)	163(10)
O12	4e	0,1512(3)	0,1540(9)	0,3180(2)	169(10)
O13	4e	0,7855(3)	0,0817(9)	0,0038(2)	205(10)
O14	4e	0,0590(3)	0,0354(9)	0,0592(2)	203(11)
O15	4e	0,8151(3)	0,1164(9)	0,4053(2)	127(9)
O16	4e	0,3993(3)	0,0945(9)	0,2367(2)	119(9)
O17	4e	0,6068(3)	0,0892(9)	0,2470(2)	116(9)
O18	4e	0,5213(3)	0,4024(9)	0,3476(2)	138(9)

^{a)} definiert als Temperaturfaktor der Form:

$$U_{eq} = \frac{1}{3}[U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$$

Tabelle 3.2.5.c: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) für $Dy_2Te_3O_9$ im B-Typ, Sekundärkontakte sind kursiv hervorgehoben

Dy1 – O1	229,2	Dy2 – O3	227,8	Dy3 – O8	228,8
– O7	232,2	– O17	230,9	– O16	230,9
– O2	235,1	– O2	237,5	– O12	232,6
– O18	235,3	– O18	237,8	– O17	232,7
– O9	237,1	– O15	240,7	– O4	239,5
– O9'	237,9	– O5	241,1	– O6	252,0
– O1'	253,2	– O16	249,0	– O5	252,5
– O8	253,8	– O6	264,3	– O7	262,1

Tabelle 3.2.5.c: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) für $\text{Dy}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ im B -Typ, Sekundärkontakte sind kursiv hervorgehoben (*Fortsetzung*)

Dy4 – O10	225,1	Te1 – O1	187,5	Te2 – O4	186,9
– O14	225,8	– O2	191,6	– O5	191,0
– O6	226,1	– O3	192,0	– O6	194,5
– O11	234,2	– <i>O13</i>	<i>257,9</i>	– <i>O12</i>	<i>243,8</i>
– O3	239,0	– <i>O9</i>	<i>267,6</i>	– <i>O11</i>	<i>265,3</i>
– O15	243,1	– <i>O15</i>	<i>281,9</i>		
– O5	244,6				
Te3 – O7	186,2	Te4 – O10	183,7	Te5 – O13	184,1
– O8	190,5	– O11	186,7	– O14	187,1
– O9	193,3	– O12	188,4	– O15	190,4
– <i>O4</i>	<i>232,3</i>				
– <i>O13</i>	<i>271,8</i>				
Te6 – O16	188,6				
– O17	189,7				
– O18	189,8				

Tabelle 3.2.5.d: Ausgewählte Winkel (\angle/grad) für $\text{Dy}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ im B -Typ, Sekundärkontakte sind kursiv hervorgehoben

O2 – Te1 – O3	89,5	O8 – Te3 – O9	85,5
O1 – Te1 – O2	96,0	O7 – Te3 – O9	98,4
O1 – Te1 – O3	104,0	O7 – Te3 – O8	100,3
<i>O9 – Te1 – O1</i>	<i>75,2</i>	<i>O4 – Te3 – O7</i>	<i>72,9</i>
<i>O9 – Te1 – O2</i>	<i>73,6</i>	<i>O4 – Te3 – O8</i>	<i>84,2</i>
<i>O9 – Te1 – O15</i>	<i>104,1</i>	<i>O4 – Te3 – O13</i>	<i>104,0</i>
<i>O9 – Te1 – O13</i>	<i>117,2</i>	<i>O4 – Te3 – O9</i>	<i>165,0</i>
<i>O9 – Te1 – O3</i>	<i>162,7</i>	<i>O13 – Te3 – O7</i>	<i>86,6</i>
<i>O13 – Te1 – O3</i>	<i>79,3</i>	<i>O13 – Te3 – O9</i>	<i>87,3</i>
<i>O13 – Te1 – O1</i>	<i>82,1</i>	<i>O13 – Te3 – O8</i>	<i>170,7</i>
<i>O13 – Te1 – O15</i>	<i>110,1</i>		
<i>O13 – Te1 – O2</i>	<i>167,8</i>	O10 – Te4 – O12	94,9
<i>O15 – Te1 – O2</i>	<i>70,4</i>	O11 – Te4 – O12	98,2
<i>O15 – Te1 – O3</i>	<i>72,3</i>	O10 – Te4 – O11	101,8
<i>O15 – Te1 – O1</i>	<i>165,7</i>		
		O13 – Te5 – O14	99,0
O4 – Te2 – O6	84,5	O13 – Te5 – O15	99,0
O5 – Te2 – O6	85,9	O14 – Te5 – O15	99,4
O4 – Te2 – O5	102,9		
<i>O11 – Te2 – O5</i>	<i>74,8</i>	O16 – Te6 – O18	85,5
<i>O11 – Te2 – O12</i>	<i>92,6</i>	O17 – Te6 – O18	92,8
<i>O11 – Te2 – O6</i>	<i>102,0</i>	O16 – Te6 – O17	96,5
<i>O11 – Te2 – O4</i>	<i>172,9</i>		
<i>O12 – Te2 – O4</i>	<i>80,3</i>		
<i>O12 – Te2 – O5</i>	<i>72,6</i>		
<i>O12 – Te2 – O6</i>	<i>150,0</i>		

Tabelle 3.2.5.e: Motive der gegenseitigen Zuordnung für $Dy_2Te_3O_9$ im *B-Typ*

	Dy1	Dy2	Dy3	Dy4	Te1	Te2	Te3	Te4	Te5	Te6	CN
O1	2/2	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	3
O2	1/1	1/1	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	3
O3	0/0	1/1	0/0	1/1	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	3
O4	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	1/1	0+1/0+1	0/0	0/0	0/0	2+1
O5	0/0	1/1	1/1	1/1	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	4
O6	0/0	1/1	1/1	1/1	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	4
O7	1/1	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	3
O8	1/1	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	3
O9	2/2	0/0	0/0	0/0	0+1/0+1	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	3+1
O10	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	2
O11	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0+1/0+1	0/0	1/1	0/0	0/0	2+1
O12	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0+1/0+1	0/0	1/1	0/0	0/0	2+1
O13	0/0	0/0	0/0	0/0	0+1/0+1	0/0	0+1/0+1	0/0	1/1	0/0	1+2
O14	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	2
O15	0/0	1/1	0/0	1/1	0+1/0+1	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	3+1
O16	0/0	1/1	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	3
O17	0/0	1/1	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	3
O18	1/1	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	3
CN	8	8	8	7	3+3	3+2	3+2	3	3	3	

3.2.6 Strukturbeschreibung von $\text{Lu}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ im C-Typ

Die Seltenerdmetall(III)-Oxotellurate(IV) $\text{M}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ mit $\text{M} = \text{Tm}, \text{Yb}$ und Lu [46, 48, 75] kristallisieren untereinander isostrukturell und zwar triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit sechs Formeleinheiten pro Elementarzelle. Dies deckt sich mit dem von REDMAN *et al.* postulierten dritten Existenzbereich und entspricht dem C-Typ für die Zusammensetzung $\text{M}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ mit den kleinsten und schwersten der Lanthanoid(III)-Kationen [52]. Das Thulium(III)-Oxotellurat(IV) $\text{Tm}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ kristallisiert, aufgrund des größeren Radius der Tm^{3+} -Kationen [21], mit etwas längeren Achsen ($\text{Tm}_2\text{Te}_3\text{O}_9$: $a = 694,65(4)$, $b = 1331,52(8)$, $c = 1460,67(9)$ pm, $\alpha = 110,075(3)$, $\beta = 90,453(3)$, $\gamma = 100,042(3)^\circ$) als die beiden anderen isotypen Vertreter ($\text{Yb}_2\text{Te}_3\text{O}_9$: $a = 692,08(4)$, $b = 1325,76(8)$, $c = 1455,13(9)$ pm, $\alpha = 110,068(3)$, $\beta = 90,497(3)$, $\gamma = 100,082(3)^\circ$; $\text{Lu}_2\text{Te}_3\text{O}_9$: $a = 689,67(4)$, $b = 1320,91(8)$, $c = 1450,06(9)$ pm, $\alpha = 110,057(3)$, $\beta = 90,606(3)$, $\gamma = 100,125(3)^\circ$), für die Winkel ergeben sich jedoch keine signifikanten Unterschiede (Tab. 3.2.7.a). In der Kristallstruktur befinden sich alle Atome auf den symmetriefreien allgemeinen Lagen $2i$. Die nachfolgende Strukturbeschreibung soll am Beispiel von $\text{Lu}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ erfolgen. Zwei der sechs kristallographisch unterschiedlichen Lu^{3+} -Kationen, $(\text{Lu}1)^{3+}$ und $(\text{Lu}2)^{3+}$, werden von je acht Sauerstoffatomen in Form von stark verzerrten Trigondodekaedern koordiniert. Die restlichen vier Lu^{3+} -Kationen ($\text{Lu}3 - \text{Lu}6$) sind von je sieben O^{2-} -Anionen umgeben. Als Koordinationspolyeder ergeben sich dabei für $(\text{Lu}3)^{3+}$ und $(\text{Lu}6)^{3+}$ einfach überkappte trigonale Prismen sowie verzerrte pentagonale Bipyramiden für $(\text{Lu}4)^{3+}$ und $(\text{Lu}5)^{3+}$ (Abb. 3.2.6.a). Die Seltenerdmetall(III)–Sauerstoff-Abstände innerhalb der Koordinationspolyeder liegen zwischen 214 und 274 pm (vgl. Tab. 3.2.7.e), wobei sie in $\text{Lu}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ als Folge der Lanthanidenkontraktion insgesamt am kürzesten ausfallen. Die Seltenerdmetall(III)–Sauerstoff-Polyeder sind analog zu den Kristallstrukturen des A- und B-Typs von $\text{M}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ durch ein komplexes Verknüpfungsmuster über gemeinsame Ecken und Kanten wiederum zu Schichten kondensiert. Das Grundelement bilden dabei Ketten aus jeweils kantenverknüpften $[(\text{Lu}1)\text{O}_8]^{13-}$ - und $[(\text{Lu}2)\text{O}_8]^{13-}$ -Polyedern entlang $[100]$, die in Richtung $[010]$ und $[\bar{1}10]$ über gemeinsame Kanten und Ecken mit $[(\text{Lu}3)\text{O}_7]^{11-}$ - und $[(\text{Lu}4)\text{O}_7]^{11-}$ -Polyedern zu leicht gewellten Schichten parallel zur (001) -Ebene verbunden sind. Ober- und unterhalb der Schichten verläuft eine dritte Kettenart aus abwechselnd kanten- und eckenverknüpften $[(\text{Lu}5)\text{O}_7]^{11-}$ - und $[(\text{Lu}6)\text{O}_7]^{11-}$ -Polyedern ebenfalls in Richtung $[100]$, die wiederum über $[(\text{Lu}4)\text{O}_7]^{11-}$ -Einheiten mit der Grundschicht verbunden ist (Abb. 3.2.6.b). Die daraus entstehenden Schichten gemäß $\frac{2}{\infty} \{[\text{Lu}_6\text{O}_{26}]^{34-}\}$ weisen einen sägeblattartigen Charakter auf und enthalten ebenfalls Kanäle in Fortpflanzungsrichtung der Ketten innerhalb der Grundschicht (Abb. 3.2.6.c und 3.2.6.d), die. Diese Kanäle sind jedoch deutlich kleiner als in den Schichten des monoklinen A- ($\frac{2}{\infty} \{[\text{Nd}_8\text{O}_{35}]^{46-}\}$) und B-Typs ($\frac{2}{\infty} \{[\text{Dy}_4\text{O}_{17}]^{22-}\}$).

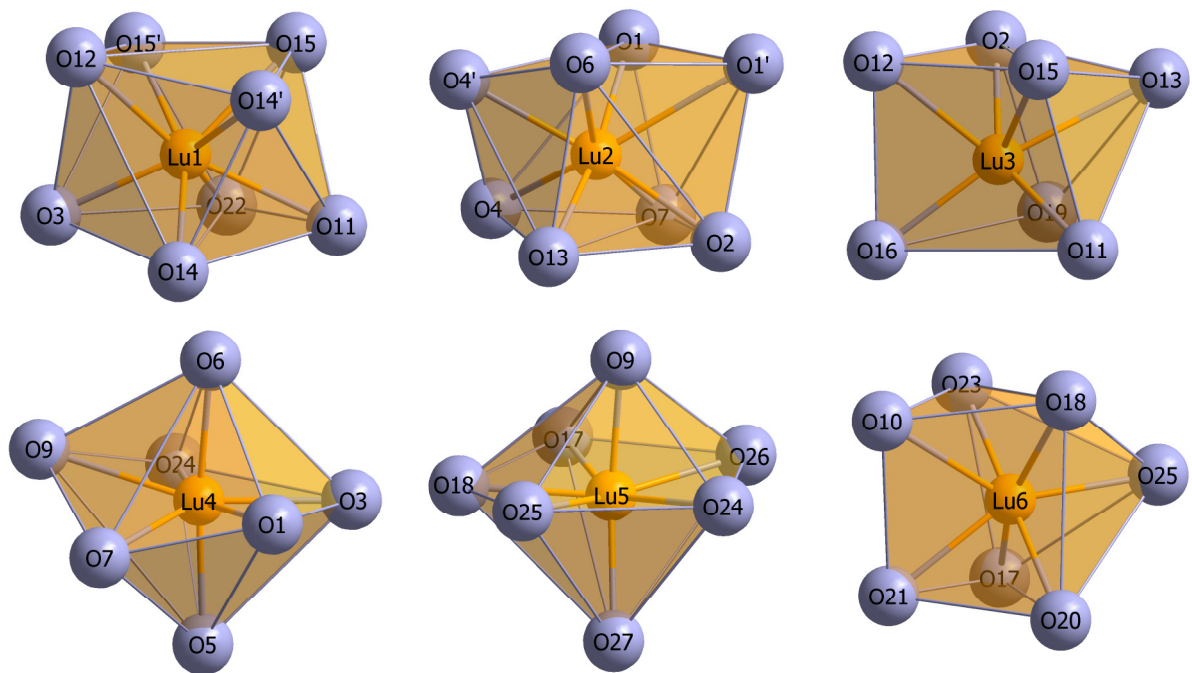


Abb. 3.2.6.a: Koordinationspolyeder der Lu^{3+} -Kationen in $\text{Lu}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ im triklinen *C*-Typ.

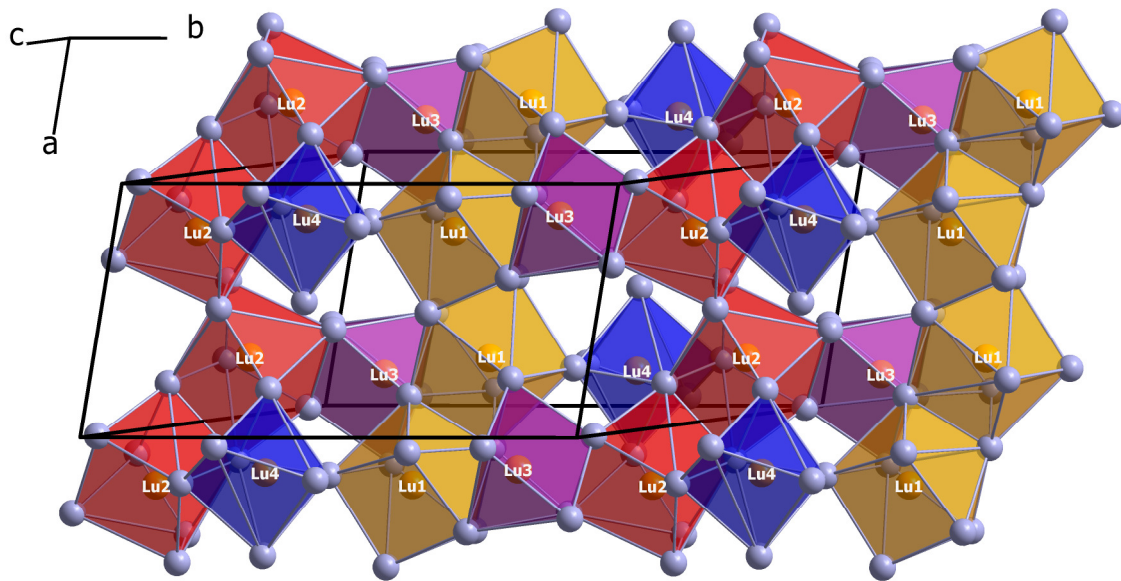


Abb. 3.2.6.b: Grundsicht aus Ketten kantenverknüpfter $[(\text{Lu}1)\text{O}_8]^{13-}$ - und $[(\text{Lu}2)\text{O}_8]^{13-}$ -Polyeder entlang $[100]$, die durch $[(\text{Lu}3)\text{O}_7]^{11-}$ - und $[(\text{Lu}4)\text{O}_7]^{11-}$ -Polyeder verbunden sind.

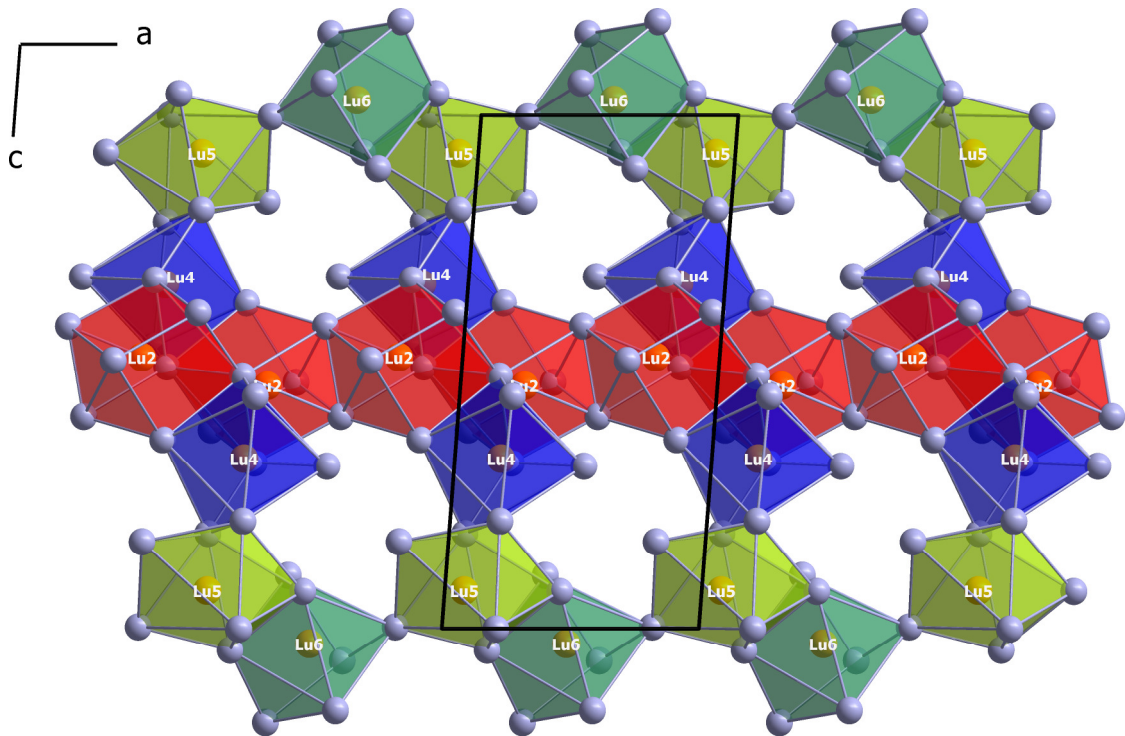


Abb. 3.2.6.c: Ober- und unterhalb der Grundsicht schließen sich über die $[(Lu4)O_7]^{11-}$ -Polyeder Ketten aus abwechselnd kanten- und eckenverknüpften $[(Lu5)O_7]^{11-}$ - und $[(Lu6)O_7]^{11-}$ -Polyedern an.

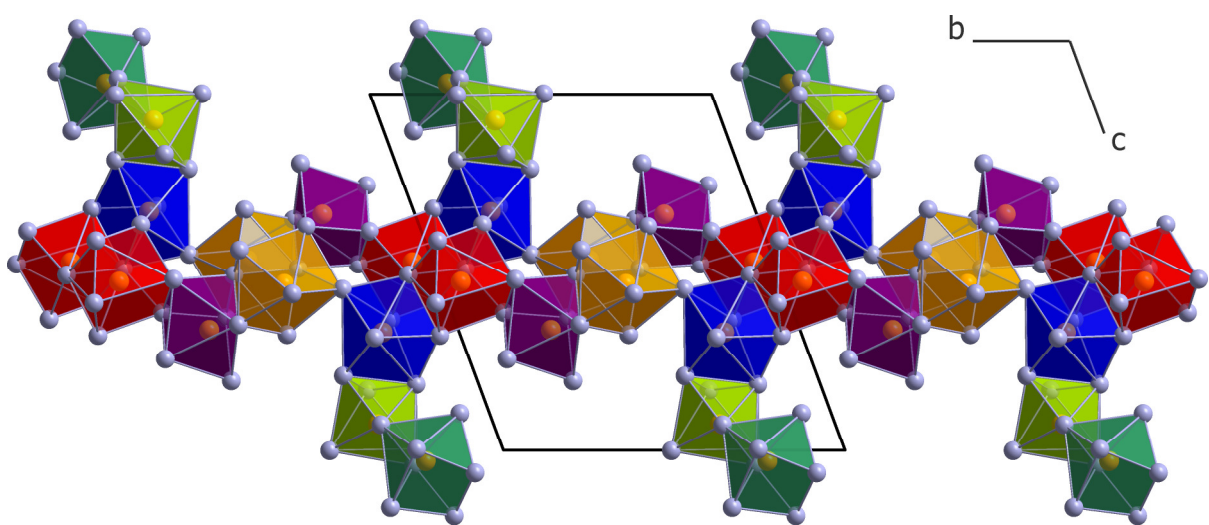


Abb. 3.2.6.d: Komplette $\frac{2}{3} \{[Lu_6O_{26}]^{34-}\}$ -Schicht parallel zur (001)-Ebene mit Blick entlang $[100]$ in der Kristallstruktur von $Lu_2Te_3O_9$ im triklinen *C-Typ*.

Die neun kristallographisch unterschiedlichen Te^{4+} -Kationen bilden jeweils mit drei kovalent gebundenen Sauerstoffatomen und ihren freien, *nicht*-bindenden Elektronenpaaren (*lone pairs*) die typischen ψ^1 -tetraedrischen $[TeO_3]^{2-}$ -Anionen ($d(Te-O) = 184 - 196$ pm). Zusätzlich treten auch hier starke sekundäre $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Wechselwirkungen mit Abständen von $d(Te \cdots O) = 236 - 272$ pm auf, wodurch sich für $(Te1)^{4+} - (Te3)^{4+}$ Koordinationszahlen von 3+2 und für $(Te4)^{4+} - (Te8)^{4+}$ solche von 3+1 ergeben. Einzig $(Te9)^{4+}$ verfügt über keinen Sekundärkontakt zu einem weiteren O^{2-} -Anion einer benachbarten Oxotellurat(IV)-Einheit (Abb. 3.2.4.e).

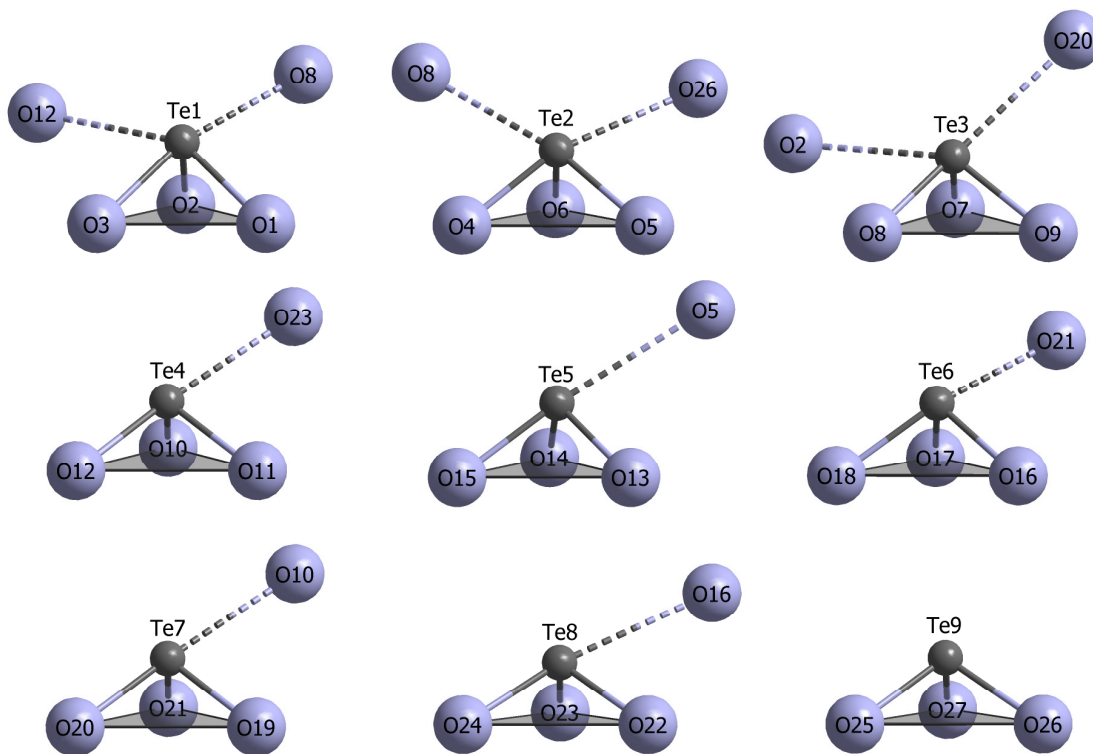


Abb. 3.2.6.e: Koordinationssphären der Te^{4+} -Kationen in $Lu_2Te_3O_9$ im triklinen C-Typ. Die sekundären $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Kontakte (bis 272 pm) sind gestrichelt dargestellt.

Durch die sekundären $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Kontakte treten die neun $[TeO_3]^{2-}$ -Einheiten zu Strängen gemäß $\infty \{[Te_9O_{27}]^{18-}\}$ zusammen, die entlang $[100]$ verlaufen (Abb. 3.2.6.f) und in die Lücken zwischen den in Richtung $[001]$ gestapelten $\infty \{[Lu_6O_{26}]^{34-}\}$ -Schichten eingebettet sind (Abb. 3.2.6.i). Das auf den ersten Blick diskret erscheinende $[(Te9)O_3]^{2-}$ -Anion ist dabei über den $Te2 \cdots O26$ -Sekundärkontakt in den Strang eingebunden. Der eindimensionale Charakter der Oxotellurat(IV)-Teilstruktur für den Formeltyp $M_2Te_3O_9$, der auch im A- und B-Typ zu beobachten ist, bleibt unter Berücksichtigung von sekundären $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Wechselwirkungen bis 272 pm also auch im C-Typ erhalten. Erweitert man den Wirkungsbereich analog zu $Nd_2Te_3O_9$ (A-Typ) und $Dy_2Te_3O_9$ (B-Typ) auf 286 pm, so treten im C-Typ drei zusätzliche und um mehr als 10 pm weiter entfernte ($d(Te4 \cdots O14) \approx 282$, $d(Te1 \cdots O13) \approx 284$, $d(Te5 \cdots O6) \approx 285$ pm) sekundäre Wechselwirkungen auf (Abb. 3.2.6.g).

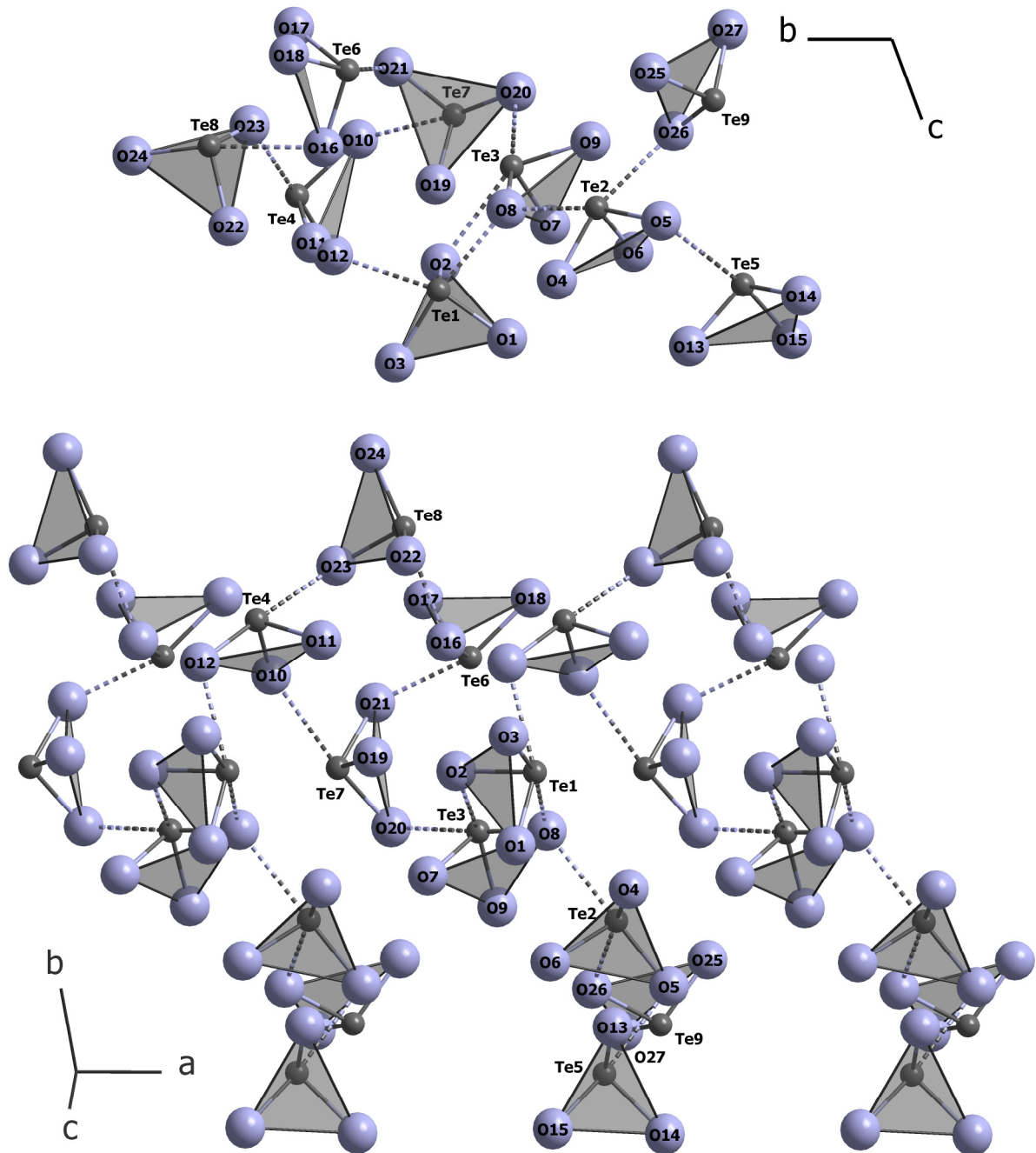


Abb. 3.2.6.f: In Richtung [100] verlaufende $\infty \{[\text{Te}_9\text{O}_{27}]^{18-}\}$ -Stränge in $\text{Lu}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ im triklinen *C-Typ*. Blick entlang des Stranges (*oben*) und Seitenansicht (*unten*).

Für $(\text{Te}1)^{4+}$ würde sich somit eine Koordinationszahl von insgesamt 3+3 ergeben, für $(\text{Te}4)^{4+}$ und $(\text{Te}5)^{4+}$ würde sie sich auf immerhin 3+2 erhöhen (für mehr Informationen zur koordinativen Wirksamkeit und Reichweite von $\text{Te}^{4+} \cdots \text{O}^{2-}$ -Sekundärkontakten, siehe Kap. 3.5.1). Durch die Erweiterung der sekundären Koordinationssphären dieser drei Te^{4+} -Kationen würde sich nun bereits eine zweidimensionale Oxotellurat(IV)-Teilstruktur ergeben, da die einzelnen $\infty \{[\text{Te}_9\text{O}_{27}]^{18-}\}$ -Stränge nun in Richtung [010] auch noch über die entfernteren sekundären $\text{Te}^{4+} \cdots \text{O}^{2-}$ -Kontakte zu Schichten parallel (001) verknüpft werden (Abb. 3.2.6.h).

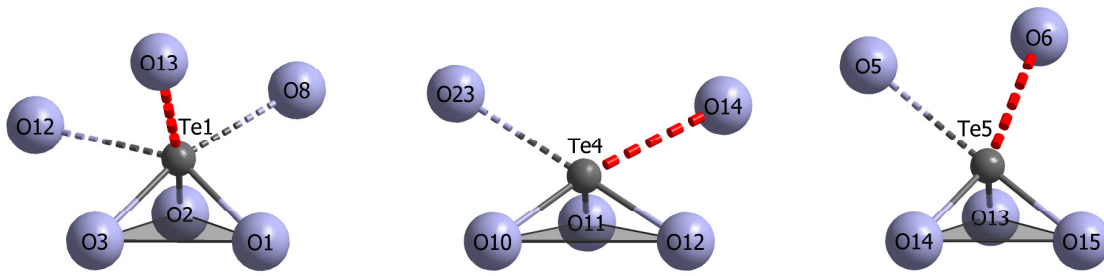


Abb. 3.2.6.g: Erweiterte Koordinationssphären der Te^{4+} -Kationen in $Lu_2Te_3O_9$ im triklinen *C-Typ* unter Berücksichtigung sekundärer $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Kontakte bis 286 pm (rot dargestellt).

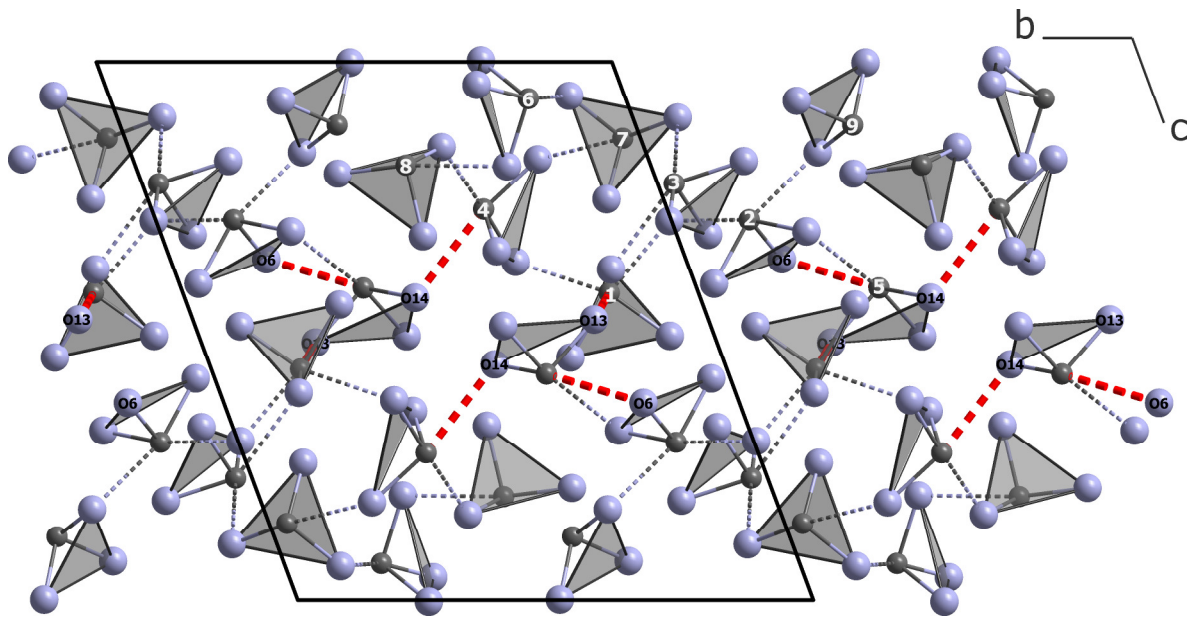


Abb. 3.2.6.h: Verknüpfung der einzelnen $\infty^1 \{[Te_9O_{27}]^{18-}\}$ -Stränge in Richtung $[010]$ über erweiterte sekundäre $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Kontakte (rot dargestellt) zu Schichten parallel der (001) -Ebene in $Lu_2Te_3O_9$ im triklinen *C-Typ*.

Die sägeblattartigen $\infty^2 \{[Lu_6O_{26}]^{34-}\}$ -Schichten sind in der Kristallstruktur von $Lu_2Te_3O_9$ im *C-Typ* in Richtung der kristallographischen *c*-Achse gestapelt, wobei die einzelnen Schichten reißverschlussartig ineinander greifen. In den Lücken innerhalb der porösen $\infty^2 \{[Lu_6O_{26}]^{34-}\}$ -Lagen sowie in den Räumen zwischen zwei Schichten verlaufen die $\infty^1 \{[Te_9O_{27}]^{18-}\}$ -Stränge bzw. unter Berücksichtigung der drei weiter entfernten $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Sekundärkontakte die $\infty^2 \{[Te_9O_{27}]^{18-}\}$ -Schichten. Die im Gegensatz zu den Kristallstrukturen des *A*- und *B*-Typs deutlich kleineren Kanäle innerhalb der $\infty^2 \{[Lu_6O_{26}]^{34-}\}$ -Schichten des *C*-Typs bleiben aus Platzgründen unbesetzt.

Die Oxotellurat(IV)-Einheiten verknüpfen dabei aber die einzelnen $\infty^2 \{[Lu_6O_{26}]^{34-}\}$ -Lagen untereinander, wodurch letztlich eine dreidimensionale Struktur entsteht (Abb. 3.2.6.i). Die Lücken zwischen den Schichten bieten allerdings noch genügend Raum zur Aufnahme der freien, *nicht*-bindenden Elektronenpaare (*lone pairs*) an den Te^{4+} -Kationen. Auch im *C-Typ* tritt mit O8 ein Sauerstoffatom auf, das analog zu den

Strukturen des *A-Typs* (O28 in $\text{Nd}_2\text{Te}_3\text{O}_9$, vgl. Kap. 3.2.2 und 3.2.3) und des *B-Typs* (O13 in $\text{Dy}_2\text{Te}_3\text{O}_9$, vgl. Kap. 3.2.4 und 3.2.5) *nicht* Teil der Seltenerdmetall(III)–Sauerstoff-Teilstruktur ist. Neben seiner direkten Anbindung an $(\text{Te}3)^{4+}$ als Teil des $[(\text{Te}3)\text{O}_3]^{2-}$ -Anions bestehen nur noch zwei sekundäre Kontakte zu $(\text{Te}1)^{4+}$ und $(\text{Te}2)^{4+}$, die mit $d(\text{Te}1\cdots\text{O}8) \approx 237 \text{ pm}$ und $d(\text{Te}2\cdots\text{O}8) \approx 255 \text{ pm}$ zudem recht kurz ausfallen (vgl. Tab. 3.4.2.e). Da im *C-Typ* die Verknüpfung der Seltenerdmetall(III)–Sauerstoff-Teilstruktur durch die Oxotellurat(IV)-Einheiten ebenfalls auch ohne die Einbeziehung von sekundären $\text{Te}^{4+}\cdots\text{O}^{2-}$ -Wechselwirkungen zustande kommt, kann auch hier der strukturelle Aufbau gemäß $\text{Lu}_2[\text{TeO}_3]_3$ formuliert werden.

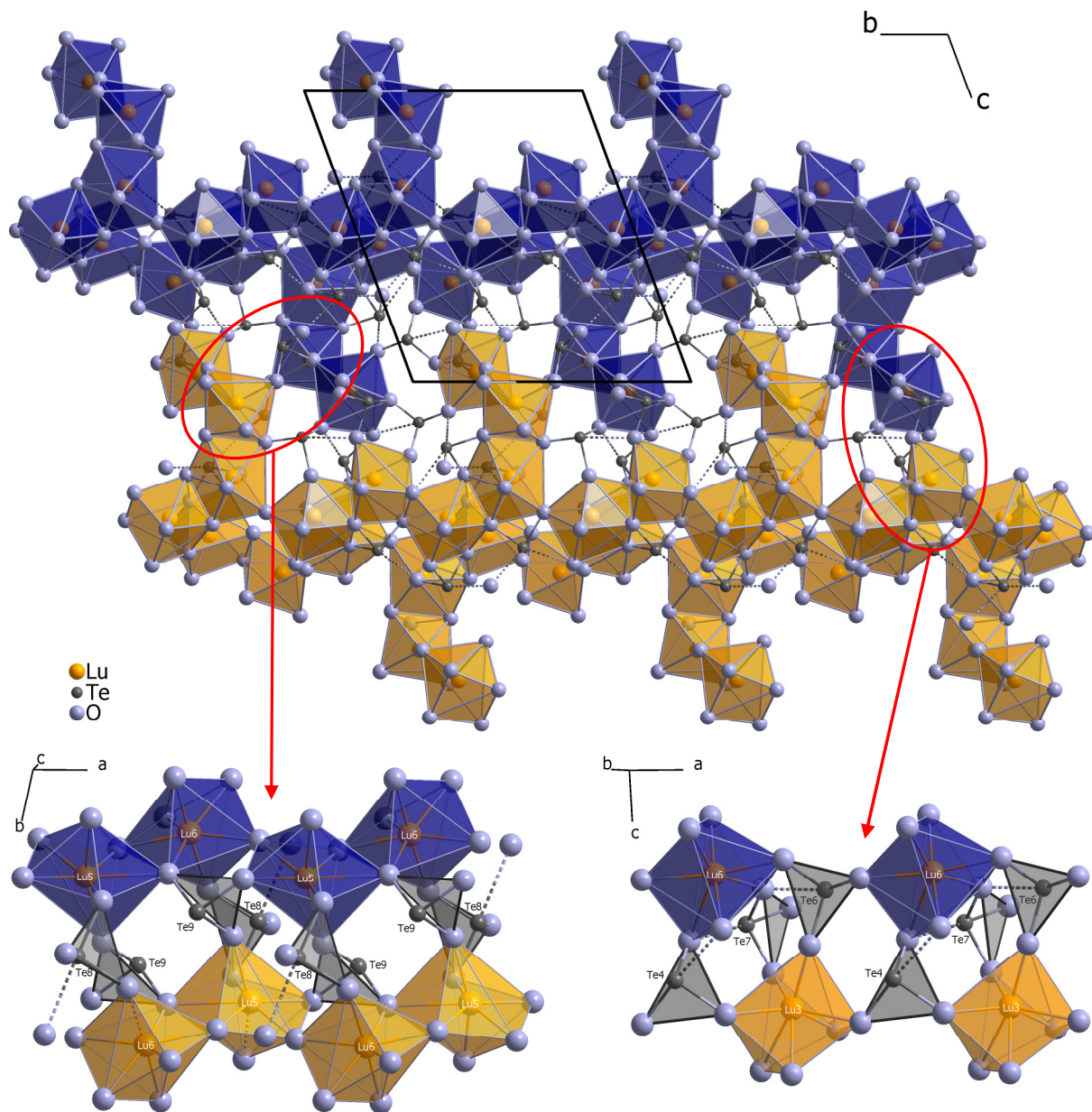


Abb. 3.2.6.i: Kristallstruktur von $\text{Lu}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ im triklinen *C-Typ*. Die entlang $[001]$ gestapelten $[\text{Lu}_6\text{O}_{26}]^{34-}$ -Schichten werden durch die Oxotellurat(IV)-Anionen untereinander verknüpft.

3.2.7 Strukturdaten für die $M_2Te_3O_9$ -Vertreter (M = Tm – Lu) im C-Typ

Tabelle 3.2.7.a: Kristallographische Daten für $M_2Te_3O_9$ (M = Tm – Lu) im C-Typ und deren Bestimmung

Formel	Tm ₂ Te ₃ O ₉	Yb ₂ Te ₃ O ₉	Lu ₂ Te ₃ O ₉
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)		
Zahl der Formeleinheiten (Z)	6		
Gitterparameter, a / pm	694,65(4)	692,08(4)	689,67(4)
b / pm	1331,52(8)	1325,76(8)	1320,91(8)
c / pm	1460,67(9)	1455,13(9)	1450,06(9)
α / grad	110,075(3)	110,068(3)	110,057(3)
β / grad	90,453(3)	90,497(3)	90,606(3)
γ / grad	100,042(3)	100,082(3)	100,125(3)
Berechnete Dichte (D_x / g · cm ⁻³)	6,913	7,063	7,127
Molvolumen (V_m / cm ³ · mol ⁻¹)	125,08	123,58	122,23
Diffraktometer, Wellenlänge	κ -CCD (Fa. Nonius), Mo-K α : $\lambda = 71,07$ pm		
Messbereich ($\pm h$ / $\pm k$ / $\pm l$)	9 / 17 / 19	9 / 17 / 19	9 / 20 / 22
Messgrenze (θ_{max} in grad)	28,3	28,3	28,3
$F(000)$	2196	2208	2220
Datenreduktion	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren		
Absorptionskorrektur	numerisch mit <i>X-SHAPE</i> [25] bzw. <i>HABITUS</i> [26]		
Absorptionskoeffizient (μ / mm ⁻¹)	31,57	33,12	34,77
Zahl der gemessenen Reflexe	45146	43221	22197
Symmetrieunabhängige Reflexe	6184	6120	8153
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	4871	5334	5413
R_{int} / R_σ	0,115 / 0,063	0,083 / 0,046	0,061 / 0,059
Strukturlösung und -verfeinerung	Programmpaket <i>SHELX-97</i> [29]		
Streufaktoren	nach <i>International Tables, Vol. C</i> [65]		
R_1 / R_1 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	0,059 / 0,037	0,042 / 0,032	0,059 / 0,029
w R_2	0,064	0,065	0,039
Goodness of Fit (GooF)	1,027	1,054	0,779
Extinktionskoeffizient (g)	0,00335(5)	0,00102(3)	0,001448(8)
Restelektronendichte, $max.$	2,58	2,04	2,27
(ρ in e ⁻ · 10 ⁻⁶ pm ⁻³) $min.$	-3,03	-2,13	-2,62

Tabelle 3.2.7.b: Atomlagen und Koeffizienten der isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} in pm²) für Tm₂Te₃O₉

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Tm1	2i	0,24607(6)	0,45952(3)	0,53421(3)	46(1)
Tm2	2i	0,75215(7)	0,06007(4)	0,47201(3)	53(1)
Tm3	2i	0,83261(6)	0,27081(4)	0,33696(3)	56(1)
Tm4	2i	0,17878(6)	0,22516(3)	0,66998(3)	49(1)
Tm5	2i	0,07276(7)	0,33965(4)	0,92727(3)	73(1)
Tm6	2i	0,48767(6)	0,23862(4)	0,03039(4)	58(1)
Te1	2i	0,22694(9)	0,17238(5)	0,42921(5)	49(1)
Te2	2i	0,35728(9)	0,84795(5)	0,29420(5)	52(1)
Te3	2i	0,06151(10)	0,03292(5)	0,77292(5)	64(2)
Te4	2i	0,35899(9)	0,35565(5)	0,27442(5)	43(1)
Te5	2i	0,26916(9)	0,64617(5)	0,42067(5)	44(1)
Te6	2i	0,95937(10)	0,18863(5)	0,06766(5)	64(1)
Te7	2i	0,49055(9)	0,03426(5)	0,14203(5)	61(2)
Te8	2i	0,86482(9)	0,47329(5)	0,19224(5)	56(1)
Te9	2i	0,37650(10)	0,57972(5)	0,11768(5)	79(2)
O1	2i	0,1482(10)	0,0883(6)	0,5090(5)	91(15)
O2	2i	0,9574(9)	0,1529(5)	0,3849(5)	60(15)
O3	2i	0,2048(10)	0,2956(5)	0,5492(5)	84(15)
O4	2i	0,4579(10)	0,9611(6)	0,4120(5)	88(15)
O5	2i	0,4984(10)	0,7455(6)	0,3157(5)	87(15)
O6	2i	0,1448(9)	0,8137(5)	0,3659(5)	57(15)
O7	2i	0,2202(10)	0,0613(6)	0,6793(5)	89(15)
O8	2i	0,1868(10)	0,0040(6)	0,2967(6)	126(17)
O9	2i	0,0583(10)	0,1837(6)	0,8155(6)	124(16)
O10	2i	0,3430(10)	0,2156(6)	0,1806(6)	113(16)
O11	2i	0,5812(10)	0,3602(5)	0,3508(5)	68(15)
O12	2i	0,1845(9)	0,3309(5)	0,3697(5)	57(15)
O13	2i	0,6414(10)	0,2223(5)	0,4783(5)	76(15)
O14	2i	0,4350(10)	0,5532(6)	0,4377(5)	96(16)
O15	2i	0,8998(9)	0,4015(5)	0,4918(5)	59(15)
O16	2i	0,9357(10)	0,2786(6)	0,1940(6)	114(16)
O17	2i	0,1832(10)	0,7466(5)	0,0008(5)	71(15)
O18	2i	0,1818(10)	0,2794(6)	0,0414(5)	87(15)
O19	2i	0,6498(11)	0,1100(6)	0,2554(6)	153(17)
O20	2i	0,3850(10)	0,0880(5)	0,8967(5)	74(15)
O21	2i	0,6231(10)	0,1081(6)	0,0631(5)	85(15)
O22	2i	0,9015(10)	0,4927(6)	0,3241(6)	117(16)
O23	2i	0,6115(10)	0,3919(6)	0,1574(6)	101(16)
O24	2i	0,1951(10)	0,3886(6)	0,7922(5)	86(15)
O25	2i	0,4443(11)	0,3312(6)	0,9286(6)	156(17)
O26	2i	0,1955(11)	0,6691(6)	0,1682(6)	152(17)
O27	2i	0,2098(11)	0,5112(6)	0,0036(6)	167(18)

^{a)} definiert als Temperaturfaktoren der Form:

$$U_{\text{eq}} = 1/3[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^*b^*\cos\gamma + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta + 2U_{23}bcb^*c^*\cos\alpha]$$

Tabelle 3.2.7.c: Atomlagen und Koeffizienten der isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} in pm^2) für $Yb_2Te_3O_9$

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Yb1	2i	0,24579(5)	0,45962(3)	0,53421(3)	75(1)
Yb2	2i	0,75209(5)	0,05988(3)	0,47217(3)	81(1)
Yb3	2i	0,83241(5)	0,27086(3)	0,33712(3)	86(1)
Yb4	2i	0,17952(5)	0,22483(3)	0,66972(3)	77(1)
Yb5	2i	0,07557(6)	0,33879(3)	0,92671(3)	99(1)
Yb6	2i	0,48911(5)	0,23859(3)	0,02980(3)	88(1)
Te1	2i	0,22725(8)	0,17280(4)	0,42919(4)	80(1)
Te2	2i	0,35619(8)	0,84828(4)	0,29392(4)	79(1)
Te3	2i	0,06320(8)	0,03237(5)	0,77302(5)	94(1)
Te4	2i	0,35868(8)	0,35524(4)	0,27413(4)	73(1)
Te5	2i	0,26918(8)	0,64602(4)	0,42041(4)	72(1)
Te6	2i	0,96044(8)	0,18865(5)	0,06765(5)	95(1)
Te7	2i	0,48887(8)	0,03448(4)	0,14179(4)	90(1)
Te8	2i	0,86476(8)	0,47376(4)	0,19231(4)	83(1)
Te9	2i	0,37548(9)	0,57922(5)	0,11773(5)	108(1)
O1	2i	0,1500(9)	0,0878(5)	0,5091(5)	93(12)
O2	2i	0,9580(8)	0,1525(5)	0,3857(5)	112(13)
O3	2i	0,2053(9)	0,2958(5)	0,5478(5)	91(13)
O4	2i	0,4553(9)	0,9614(5)	0,4129(5)	102(13)
O5	2i	0,4979(9)	0,7456(5)	0,3161(5)	123(14)
O6	2i	0,1423(8)	0,8142(5)	0,3675(5)	93(13)
O7	2i	0,2210(9)	0,0603(5)	0,6778(5)	113(13)
O8	2i	0,1878(9)	0,0034(5)	0,2954(5)	139(14)
O9	2i	0,0609(9)	0,1831(5)	0,8151(5)	134(14)
O10	2i	0,3427(9)	0,2150(5)	0,1816(5)	130(13)
O11	2i	0,5833(9)	0,3595(5)	0,3505(5)	113(13)
O12	2i	0,1857(8)	0,3312(5)	0,3706(5)	94(13)
O13	2i	0,6398(9)	0,2220(5)	0,4785(5)	110(13)
O14	2i	0,4378(9)	0,5542(5)	0,4382(5)	113(13)
O15	2i	0,8990(8)	0,4020(5)	0,4921(5)	81(12)
O16	2i	0,9367(9)	0,2788(5)	0,1949(5)	154(14)
O17	2i	0,1832(9)	0,7473(5)	0,0013(5)	111(13)
O18	2i	0,1860(9)	0,2794(5)	0,0409(5)	129(13)
O19	2i	0,6494(9)	0,1106(5)	0,2568(5)	146(14)
O20	2i	0,3866(10)	0,0876(5)	0,8975(5)	162(14)
O21	2i	0,6238(9)	0,1077(5)	0,0636(5)	126(13)
O22	2i	0,9012(10)	0,4933(5)	0,3234(5)	164(14)
O23	2i	0,6100(9)	0,3913(5)	0,1583(5)	110(13)
O24	2i	0,1982(9)	0,3877(5)	0,7904(5)	111(13)
O25	2i	0,4446(10)	0,3299(6)	0,9266(6)	213(16)
O26	2i	0,1924(10)	0,6675(6)	0,1681(6)	195(15)
O27	2i	0,2117(14)	0,5093(6)	0,0019(6)	375(22)

^{a)} definiert als Temperaturfaktoren der Form:

$$U_{eq} = \frac{1}{3}[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^*b^*\cos\gamma + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta + 2U_{23}bcb^*c^*\cos\alpha]$$

Tabelle 3.2.7.d: Atomlagen und Koeffizienten der isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} in pm²) für Lu₂Te₃O₉

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Lu1	2i	0,24558(6)	0,45968(3)	0,53412(3)	51(1)
Lu2	2i	0,75148(6)	0,05974(3)	0,47221(3)	56(1)
Lu3	2i	0,83267(6)	0,27085(3)	0,33730(3)	58(1)
Lu4	2i	0,17964(6)	0,22428(3)	0,66963(3)	51(1)
Lu5	2i	0,07589(6)	0,33803(3)	0,92642(3)	74(1)
Lu6	2i	0,48874(6)	0,23885(3)	0,02991(3)	61(1)
Te1	2i	0,22763(9)	0,17320(4)	0,42945(4)	53(1)
Te2	2i	0,35613(9)	0,84860(4)	0,29388(4)	56(1)
Te3	2i	0,06357(9)	0,03184(4)	0,77300(4)	69(1)
Te4	2i	0,35937(9)	0,35593(4)	0,27413(4)	49(1)
Te5	2i	0,26927(9)	0,64636(4)	0,42029(4)	50(1)
Te6	2i	0,95966(9)	0,18856(4)	0,06778(4)	65(1)
Te7	2i	0,48826(9)	0,03448(4)	0,14194(4)	67(1)
Te8	2i	0,86454(9)	0,47443(4)	0,19232(4)	57(1)
Te9	2i	0,37525(9)	0,57886(4)	0,11724(4)	83(1)
O1	2i	0,1481(9)	0,0862(4)	0,5086(4)	70(12)
O2	2i	0,9576(9)	0,1521(4)	0,3856(4)	85(12)
O3	2i	0,2043(9)	0,2948(4)	0,5490(4)	73(12)
O4	2i	0,4559(9)	0,9627(4)	0,4120(4)	98(12)
O5	2i	0,4968(9)	0,7465(4)	0,3158(4)	126(13)
O6	2i	0,1422(9)	0,8141(4)	0,3674(4)	79(12)
O7	2i	0,2213(9)	0,0603(4)	0,6775(4)	86(12)
O8	2i	0,1849(9)	0,0045(4)	0,2960(4)	128(13)
O9	2i	0,0620(9)	0,1834(4)	0,8148(4)	91(12)
O10	2i	0,3435(9)	0,2150(4)	0,1805(4)	90(12)
O11	2i	0,5853(9)	0,3608(4)	0,3515(4)	79(12)
O12	2i	0,1839(9)	0,3320(4)	0,3718(4)	74(12)
O13	2i	0,6409(9)	0,2221(4)	0,4790(4)	107(13)
O14	2i	0,4373(9)	0,5534(4)	0,4384(4)	74(12)
O15	2i	0,8997(9)	0,4025(4)	0,4912(4)	57(11)
O16	2i	0,9345(9)	0,2797(4)	0,1947(4)	103(12)
O17	2i	0,1826(9)	0,7460(4)	0,0019(4)	74(11)
O18	2i	0,1830(9)	0,2792(4)	0,0425(4)	110(12)
O19	2i	0,6487(9)	0,1101(4)	0,2555(4)	94(12)
O20	2i	0,3863(9)	0,0869(4)	0,8972(4)	125(13)
O21	2i	0,6225(9)	0,1071(4)	0,0626(4)	84(12)
O22	2i	0,8998(9)	0,4934(4)	0,3241(4)	117(13)
O23	2i	0,6104(9)	0,3922(4)	0,1588(4)	83(12)
O24	2i	0,1951(9)	0,3864(4)	0,7912(4)	118(13)
O25	2i	0,4482(9)	0,3298(4)	0,9285(4)	153(14)
O26	2i	0,1929(9)	0,6671(4)	0,1684(4)	145(14)
O27	2i	0,2130(9)	0,5091(4)	0,0007(4)	162(14)

^{a)} definiert als Temperaturfaktoren der Form:

$$U_{\text{eq}} = 1/3[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^*b^*\cos\gamma + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta + 2U_{23}bcb^*c^*\cos\alpha]$$

Tabelle 3.2.7.e: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) in $M_2Te_3O_9$ ($M = Tm - Lu$) im C-Typ, Sekundärkontakte sind kursiv hervorgehoben

$M_2Te_3O_9$	Tm	Yb	Lu		Tm	Yb	Lu
M1 – O3	223,8	221,7	223,1	M2 – O4	221,9	221,9	219,9
– O22	225,8	225,5	223,7	– O7	228,0	225,0	223,9
– O14	229,5	227,3	226,6	– O1	230,4	227,9	226,0
– O15	239,3	237,4	235,5	– O4'	230,2	227,2	228,0
– O12	240,7	238,6	236,0	– O2	238,2	236,7	235,9
– O15'	240,1	239,4	237,9	– O13	239,0	238,4	237,1
– O14'	243,5	243,7	241,8	– O6	240,2	237,4	236,7
– O11	249,4	248,5	245,5	– O1'	273,5	273,7	271,8
M3 – O19	221,2	219,4	219,5	M4 – O5	220,4	219,3	219,2
– O2	221,9	222,3	221,6	– O6	223,3	221,5	220,5
– O11	225,2	222,4	221,7	– O3	226,0	227,1	224,2
– O16	224,2	222,7	222,5	– O24	227,6	225,0	224,3
– O15	231,5	230,9	229,2	– O7	229,9	229,2	227,5
– O12	242,5	242,5	240,4	– O1	241,1	239,8	239,9
– O13	266,6	266,3	265,5	– O9	248,9	247,6	245,8
M5 – O9	214,2	212,9	211,2	M6 – O25	228,0	227,7	223,7
– O27	220,1	217,6	217,2	– O20	226,7	224,7	224,8
– O18	225,9	224,8	224,8	– O23	226,1	225,3	225,2
– O26	228,1	227,4	227,4	– O18	227,6	225,0	225,8
– O17	239,3	239,6	237,2	– O21	229,5	229,5	228,6
– O24	239,8	240,7	237,4	– O17	232,3	230,5	230,6
– O25	260,3	257,7	258,9	– O10	251,1	253,1	250,6
Te1 – O1	189,9	189,9	190,6	Te2 – O4	188,5	188,6	187,6
– O2	192,0	190,6	190,3	– O5	191,7	191,9	190,0
– O3	197,6	195,5	194,9	– O6	189,8	191,5	191,1
– O8	237,7	238,4	236,6	– O26	251,9	252,6	251,8
– O12	260,2	258,0	257,1	– O8	255,4	252,9	253,9
Te3 – O7	186,0	186,7	186,7	Te4 – O10	188,2	186,7	187,4
– O8	189,3	189,5	187,4	– O11	187,8	188,4	188,9
– O9	189,2	188,1	188,4	– O12	192,8	192,6	194,4
– O20	270,3	269,7	267,8	– O23	256,0	253,1	251,9
– O2	272,4	271,0	269,2				
Te5 – O13	186,1	185,8	184,4	Te6 – O16	185,0	185,5	185,1
– O14	190,4	190,2	190,7	– O17	189,7	189,3	189,9
– O15	193,3	192,4	193,8	– O18	191,6	192,6	189,9
– O5	270,8	269,0	268,4	– O21	238,4	238,0	237,3
Te7 – O19	184,9	186,2	183,8	Te8 – O22	186,2	184,4	184,8
– O20	189,3	188,4	187,6	– O23	186,3	186,8	185,4
– O21	190,4	188,9	188,8	– O24	189,5	189,5	189,0
– O10	267,2	264,4	263,3	– O16	273,1	272,9	271,0
Te9 – O25	186,0	185,5	185,2				
– O26	186,5	186,0	185,2				
– O27	187,3	187,4	186,8				

Tabelle 3.2.7.f: Ausgewählte Winkel (\angle /grad) in $M_2Te_3O_9$ (M = Tm – Lu) im *C-Typ*, Sekundärkontakte sind kursiv hervorgehoben

$M_2Te_3O_9$	Tm	Yb	Lu		Tm	Yb	Lu
O1 – Te1 – O2	89,4	89,2	88,6	O4 – Te2 – O5	94,7	99,4	95,0
O1 – Te1 – O3	83,2	83,8	83,6	O4 – Te2 – O6	85,7	84,7	85,1
O2 – Te1 – O3	93,0	92,8	92,8	O5 – Te2 – O6	93,7	93,5	93,4
O8 – Te1 – O1	86,3	86,4	85,7	<i>O26 – Te2 – O4</i>	<i>164,3</i>	<i>163,3</i>	<i>163,7</i>
O8 – Te1 – O2	78,5	78,6	77,9	<i>O26 – Te2 – O5</i>	<i>76,6</i>	<i>76,5</i>	<i>76,1</i>
O8 – Te1 – O3	166,6	167,1	166,0	<i>O26 – Te2 – O6</i>	<i>81,9</i>	<i>82,0</i>	<i>81,9</i>
<i>O8 – Te1 – O12</i>	<i>111,4</i>	<i>111,5</i>	<i>111,5</i>	<i>O26 – Te2 – O8</i>	<i>112,3</i>	<i>112,4</i>	<i>112,7</i>
<i>O12 – Te1 – O1</i>	<i>149,4</i>	<i>149,8</i>	<i>149,4</i>	O8 – Te2 – O4	75,7	75,8	75,4
<i>O12 – Te1 – O2</i>	<i>71,1</i>	<i>71,7</i>	<i>71,7</i>	O8 – Te2 – O5	170,1	170,1	170,0
<i>O12 – Te1 – O3</i>	<i>74,8</i>	<i>74,2</i>	<i>74,6</i>	O8 – Te2 – O6	83,5	83,8	83,6
O7 – Te3 – O8	99,8	99,8	99,3	O10 – Te4 – O11	100,0	98,4	98,6
O7 – Te3 – O9	84,2	84,1	83,7	O10 – Te4 – O12	103,3	103,3	103,7
O8 – Te3 – O9	92,6	92,1	92,4	O11 – Te4 – O12	92,3	92,1	92,1
<i>O20 – Te3 – O7</i>	<i>88,7</i>	<i>89,5</i>	<i>89,6</i>	<i>O23 – Te4 – O10</i>	<i>78,3</i>	<i>78,7</i>	<i>78,5</i>
<i>O20 – Te3 – O8</i>	<i>171,3</i>	<i>170,4</i>	<i>170,8</i>	<i>O23 – Te4 – O11</i>	<i>83,6</i>	<i>83,2</i>	<i>83,2</i>
<i>O20 – Te3 – O9</i>	<i>86,1</i>	<i>86,1</i>	<i>86,1</i>	<i>O23 – Te4 – O12</i>	<i>175,8</i>	<i>175,1</i>	<i>175,1</i>
<i>O20 – Te3 – O2</i>	<i>115,2</i>	<i>115,8</i>	<i>115,8</i>				
O2 – Te3 – O7	70,2	69,7	69,6				
O2 – Te3 – O8	70,2	70,6	70,1				
O2 – Te3 – O9	145,5	144,8	144,4				
O13 – Te5 – O14	103,7	103,0	103,4	O16 – Te6 – O17	98,9	99,2	98,6
O13 – Te5 – O15	89,5	89,7	89,6	O16 – Te6 – O18	97,0	97,4	96,9
O14 – Te5 – O15	86,7	86,8	86,2	O17 – Te6 – O18	83,5	84,1	83,6
O5 – Te5 – O13	82,5	82,2	82,3	<i>O21 – Te6 – O16</i>	<i>87,8</i>	<i>87,5</i>	<i>87,6</i>
O5 – Te5 – O14	99,6	99,3	99,9	<i>O21 – Te6 – O17</i>	<i>73,9</i>	<i>73,9</i>	<i>74,3</i>
O5 – Te5 – O15	170,8	170,8	170,8	<i>O21 – Te6 – O18</i>	<i>157,4</i>	<i>157,9</i>	<i>157,9</i>
O19 – Te7 – O20	95,7	95,7	95,5	O22 – Te8 – O23	103,2	102,7	102,0
O19 – Te7 – O21	96,7	96,6	96,8	O22 – Te8 – O24	97,9	97,1	97,6
O20 – Te7 – O21	97,7	96,9	96,5	O23 – Te8 – O24	97,9	97,7	98,3
<i>O10 – Te7 – O19</i>	<i>85,5</i>	<i>85,3</i>	<i>85,5</i>	<i>O16 – Te8 – O22</i>	<i>75,2</i>	<i>75,0</i>	<i>75,0</i>
<i>O10 – Te7 – O20</i>	<i>172,6</i>	<i>172,7</i>	<i>172,0</i>	<i>O16 – Te8 – O23</i>	<i>81,1</i>	<i>80,9</i>	<i>80,6</i>
<i>O10 – Te7 – O21</i>	<i>75,0</i>	<i>75,8</i>	<i>75,6</i>	<i>O16 – Te8 – O24</i>	<i>172,5</i>	<i>171,4</i>	<i>172,0</i>
O25 – Te9 – O26	101,5	101,5	101,1				
O25 – Te9 – O27	98,0	98,2	96,9				
O26 – Te9 – O27	88,7	89,3	90,0				

Tabelle 3.2.7.g: Motive der gegenseitigen Zuordnung für $M_2Te_3O_9$ im C-Typ

	M1	M2	M3	M4	M5	M6	CN
O1	0/0	2/2	0/0	1/1	0/0	0/0	3
O2	0/0	1/1	1/1	0/0	0/0	0/0	2
O3	1/1	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	2
O4	0/0	2/2	0/0	0/0	0/0	0/0	2
O5	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	1
O6	0/0	1/1	0/0	1/1	0/0	0/0	2
O7	0/0	1/1	0/0	1/1	0/0	0/0	2
O8	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0
O9	0/0	0/0	0/0	1/1	1/1	0/0	2
O10	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	1
O11	1/1	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	2
O12	1/1	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	2
O13	0/0	1/1	1/1	0/0	0/0	0/0	2
O14	2/2	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	2
O15	2/2	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	3
O16	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	1
O17	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	1/1	2
O18	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	1/1	2
O19	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	1
O20	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	1
O21	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	1
O22	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1
O23	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	1
O24	0/0	0/0	0/0	1/1	1/1	0/0	2
O25	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	1/1	2
O26	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	1
O27	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	1
CN	8	8	7	7	7	7	

3.2.8 Strukturvergleich des A-, B- und C-Typs des Formeltyps

$M_2Te_3O_9$

Die Kristallstrukturen der bislang drei bekannten Modifikationen des Formeltyps $M_2Te_3O_9$ sind bei näherer Betrachtung sehr ähnlich aufgebaut. In allen drei Strukturtypen betätigen die Seltenerdmetall(III)-Kationen Koordinationszahlen von sieben und acht, wobei sich die jeweilige Anzahl der sieben- und achtfach koordinierten M^{3+} -Kationen unterscheidet. Im *A-Typ* ($M = Nd$) treten acht kristallographisch unterschiedliche M^{3+} -Kationen auf, wobei nur $(M8)^{3+}$ eine Koordinationszahl von $CN = 7$ aufweist, während die restlichen achtfach ($CN = 8$) oder mit $CN = 8+1$ ($M1$ und $M2$) sogar noch etwas höher koordiniert sind. Im *B-Typ* ($M = Dy$) gibt es mit $(M4)^{3+}$ auch nur ein siebenfach koordiniertes Seltenerdmetall(III)-Kation, jedoch treten hier nur drei weitere achtfach umgebene M^{3+} -Kationen ($M1 - M3$) auf. Im triklinen *C-Typ* ($M = Lu$) weisen vier der sechs Lanthanoid(III)-Kationen eine siebenfache Koordinationssphäre aus Sauerstoff auf ($M4 - M6$), während hier nur $(M1)^{3+}$ und $(M2)^{3+}$ achtfach umgeben sind. Das Verhältnis von achtfach zu siebenfach koordinierten M^{3+} -Kationen reduziert sich damit von $7 : 1$ im *A-Typ* auf $3 : 1$ im *B-Typ* und kehrt sich im *C-Typ* schließlich auf $1 : 2$ um. Dies lässt sich anhand der immer kleiner werdenden Ionenradien in Folge der Lanthanidenkontraktion und dem damit verbundenen geringeren Koordinationsbedarf der M^{3+} -Kationen gut nachvollziehen. In allen drei Strukturtypen ist die Seltenerdmetall(III)-Sauerstoff-Teilstruktur zu Schichten kondensiert, wobei im *A-Typ* ($\infty \{[M_8O_{35}]^{46-}\}$) die Verknüpfung der einzelnen Polyeder über Ecken, Kanten und Flächen erfolgt, im *B-Typ* ($\infty \{[M_4O_{17}]^{22-}\}$) nur noch gemeinsame Kanten auftreten und die $\infty \{[M_6O_{26}]^{34-}\}$ -Schichten des *C-Typs* sich über Kanten und Ecken zusammenschließen. Jeweils ein Sauerstoffatom in den Kristallstrukturen ist dabei nicht am Aufbau der Schichten beteiligt und zählt ausschließlich zu den Koordinationssphären der Te^{4+} -Kationen. Die Oxotellurat(IV)-Teilstrukturen sind aus einzelnen ψ^1 -tetraedrischen $[TeO_3]^{2-}$ -Anionen aufgebaut, die über sekundäre $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Wechselwirkungen ($d(Te \cdots O) = 232 - 286$) zu eindimensionalen Strängen zusammentreten. Eine Besonderheit stellt hier der *C-Typ* dar, bei dem isolierte $\infty^1 \{[Te_9O_{27}]^{18-}\}$ -Stränge nur unter Berücksichtigung von sekundären $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Kontakten bis 272 pm vorliegen. Unter Einbeziehung sekundärer Kontakte bis 286 pm (wie im *A-* und *B-Typ*) entstehen hier bereits Schichten aus Oxotellurat(IV)-Einheiten. In allen drei Strukturtypen erfolgt die Verknüpfung der Seltenerdmetall(III)-Sauerstoff-Schichten über $[TeO_3]^{2-}$ -Anionen auch ohne die sekundären $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Wechselwirkungen, wodurch die drei Strukturen des Formeltyps $M_2Te_3O_9$ auch gemäß $M_2[TeO_3]_3$ formuliert werden können.

3.3 Oxotellurate(IV) des Formeltyps $M_2Te_4O_{11}$

3.3.1 Vorbemerkungen und Darstellung

Die Seltenerdmetall(III)-Oxotellurate(IV) der Zusammensetzung $M_2Te_4O_{11}$ sind mit $M = Y, La - Nd$ und $Sm - Lu$ [49-56, 76-86] nahezu vollständig bekannt und damit der am besten untersuchte Formeltyp. Einzig die Verbindungen mit Yttrium [84, 85] sowie den kleinsten Seltenerdmetallen, Lutetium [52, 86] und Scandium, wurden bislang noch nicht in einkristalliner Form dargestellt und strukturell charakterisiert. Für $Sc_2Te_4O_{11}$ gibt es sogar keinerlei Hinweise für eine mögliche Existenz. Der Formeltyp als solcher ist aus Elementaranalysen und Untersuchungen an mikrokristallinen Proben schon relativ lange bekannt [52, 76]. Ebenso wurde, zum Teil noch vor der ersten Strukturaufklärung an Einkristallen von $Nd_2Te_4O_{11}$ [53], bereits das magnetische Verhalten [78, 87] und die Lumineszenzeigenschaften [55, 77, 79-81] ausgewählter Vertreter untersucht. Die erstmalige vollständige strukturelle Charakterisierung gelang CASTRO *et al.* an Einkristallen von $Nd_2Te_4O_{11}$ und lieferte den Beweis für die Beschreibung der Kristallstruktur in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle [53]. Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung von Neodymesquioxid Nd_2O_3 mit Tellurdioxid TeO_2 im molaren Verhältnis von 1 : 4 an Luft bei 650 – 720 °C für 24 h, erbrachte jedoch zunächst nur ein mikrokristallines Pulver. Erst durch erneutes Erhitzen des Pulvers für 1 h an Luft bei 850 °C mit TeO_2 als Flussmittel im molaren Verhältnis von 1 : 10 und anschließender Abkühlung auf Raumtemperatur mit einer Rate von 5 °C/h konnten Einkristalle von $Nd_2Te_4O_{11}$ erhalten werden [53]. WEBER *et al.* fand später einen einfacheren Syntheseweg zur Darstellung einkristalliner Vertreter des Formeltyps $M_2Te_4O_{11}$, indem er unter Beibehaltung der molaren Verhältnisse der Edukte von 1 : 4, Caesiumchlorid (CsCl) anstatt TeO_2 als Flussmittel und evakuierte Kieselglasampullen als Reaktionsbehälter verwendete und dadurch erstmals Einkristalle von $Ho_2Te_4O_{11}$ erhielt [54]. Dieser Synthesemethode folgend, gelang es MEIER für den Formeltyp $M_2Te_4O_{11}$ mit $M = La - Nd, Sm - Yb$ eine isotype Reihe für alle Lanthanoide mit Ausnahme des Lutetiums zu etablieren und damit die bislang nur vermeintliche Isotypie sämtlicher Vertreter dieser Zusammensetzung auf Grundlage der nun verfügbaren Daten aus Einkristallmessungen zu verifizieren [45, 56].

Zur Schließung der noch vorhandenen Lücken wurde daher versucht, die $M_2Te_4O_{11}$ -Vertreter mit $M = Sc, Y$ und Lu zu synthetisieren. Einkristalle von $Y_2Te_4O_{11}$ konnten durch Umsetzung von Y_2O_3 mit TeO_2 und einem Überschuss an CsCl als Flussmittel in evakuierten Kieselglasampullen nach dem Syntheseweg von WEBER *et al.* bei 850 °C und einer Reaktionsdauer von 10 d erhalten werden. Die farblosen und transparenten Polyeder stellten sich nach der Kristallstrukturanalyse erwartungsgemäß

als isotyp zu den restlichen Vertretern des Formeltyps heraus. In späteren Synthesen wurde diese Verbindung auch noch mit Eu^{3+} -Kationen dotiert, um die Tauglichkeit von $Y_2Te_4O_{11}$ als Wirtsgitter anhand von Untersuchungen der Lumineszenzeigenschaften zu prüfen (vgl. Kap. 7). Die Darstellung von $Lu_2Te_4O_{11}$ hingegen erfolgte unter modifizierten Bedingungen. Zahlreiche Versuche zur Synthese von $Lu_2Te_4O_{11}$ durch MEIER mit der oben beschriebenen Methode führten stets zur gleichzeitigen Bildung der TeO_2 -ärmeren und -reicheren Phasen $Lu_2Te_3O_9$ [45, 46] und $Lu_2Te_5O_{13}$ [45, 57]. Er vermutete daraufhin, dass $Lu_2Te_4O_{11}$ offensichtlich nicht stabil sei und stets formal in diese beiden Randphasen dismutiere. Die $M_2Te_4O_{11}$ -Struktur enthält nur eine Seltenerdmetall(III)-Lage, die von acht Sauerstoffatomen umgeben ist (vgl. Kap. 3.3.2). Der Unterschied zwischen dem kürzesten und dem längsten Seltenerdmetall(III)-Sauerstoff-Abstand beträgt dabei in den bekannten Vertretern jeweils nur etwa 25 pm [54, 56]. Eine solch sphärische Koordinationsumgebung aus acht Sauerstoffatomen ist für ein relativ kleines Kation wie Lu^{3+} ($r_i(Lu^{3+}) = 98$ pm für CN = 8) [21] vergleichsweise hoch. Gemäß der *Druck-Koordinations-Regel* nach NEUHAUS [88] wurde daher versucht, durch *nicht*-evakuierte, sondern mit Luft gefüllten Kieselglasampullen die Synthese unter erhöhtem Druck in der Ampulle durchzuführen. Unter Beibehaltung der übrigen Parameter (molares Verhältnis der Edukte von 1 : 4 und CsCl als Flussmittel) konnte so während der Synthese bei 850 °C in den verschlossenen und luftgefüllten Ampullen ein Druck von rund 4 bar erreicht werden. Diese relativ geringe Druckerhöhung führte aber zur erstmaligen und reproduzierbaren Darstellung von einkristallinem $Lu_2Te_4O_{11}$ in Form von farblosen und transparenten Polyedern, deren Kristallstruktur als ebenfalls isotyp zu den übrigen Vertretern des Formeltyps $M_2Te_4O_{11}$ bestimmt werden konnte. Versuche zur Synthese von $Sc_2Te_4O_{11}$, ebenfalls unter Verwendung *nicht*-evakuierter, luftgefüllter Kieselglasampullen und dem damit verbundenen leicht erhöhten Druck, erbrachten jedoch weder Einkristalle der angestrebten Verbindung, noch Hinweise darauf aus Pulveruntersuchungen. Die Ansätze enthielten dagegen Einkristalle von $Sc_2Te_5O_{13}$, das als erstes Scandium(III)-Oxotellurat(IV) überhaupt dargestellt werden konnte (vgl. Kap. 3.4). Die für Sc^{3+} -Kationen, mit einem um weitere 11 pm kleineren Ionenradius ($r_i(Sc^{3+}) = 87$ pm für CN = 8) [21] als Lu^{3+} , sehr große und sphärische Koordinationsumgebung aus acht O^{2-} -Anionen lässt sich wohl, wenn überhaupt, nur unter Aufwendung eines erheblich höheren Drucks in beispielsweise Diamantstempelzellen erreichen.

3.3.2 Strukturbeschreibung von $\text{Y}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ und $\text{Lu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$

$\text{Y}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ und $\text{Lu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ kristallisieren beide isotyp zu den übrigen Vertretern dieses Formeltyps im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Metrik der Elementarzelle von $\text{Y}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ mit $a = 1238,76(8)$, $b = 510,68(3)$, $c = 1601,93(9)$ pm, $\beta = 106,154(7)^\circ$ ähnelt dabei sehr jener von $\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ [54, 56], aufgrund des nahezu gleichen Ionenradius der Y^{3+} - ($r_f(\text{Y}^{3+}) = 101,9$ pm für CN = 8) und Ho^{3+} -Kationen ($r_f(\text{Ho}^{3+}) = 101,5$ pm für CN = 8) [21], während die Basisvektoren für $\text{Lu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ ($a = 1229,53(8)$, $b = 505,96(3)$, $c = 1591,34(9)$ pm, $\beta = 106,202(7)^\circ$) bedingt durch die Lanthanidenkontraktion, merklich kürzer sind. Die beobachtete Aufweitung des monoklinen Winkels innerhalb der isotypen Reihe hin zu den kleineren Seltenerdmetallen setzt sich auch bei $\text{Lu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ mit $\beta = 106,202(7)^\circ$ weiter fort, denn im Falle von $\text{Yb}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ konnte β zu $106,184(7)^\circ$ ermittelt werden [56]. Die Kristallstruktur des Formeltyps $\text{M}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ enthält nur ein kristallographisch unabhängiges M^{3+} -Kation in allgemeiner Lage (8f), das von acht O^{2-} -Anionen in Form eines verzerrten Trigondodekaeders koordiniert ist (Abb. 3.3.2.a).

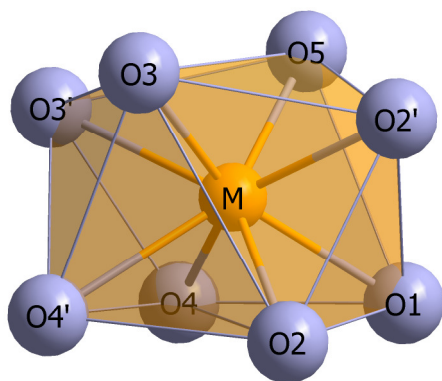


Abb. 3.3.2.a:

Koordinationspolyeder des M^{3+} -Kations aus acht O^{2-} -Anionen in Form eines verzerrten Trigondodekaeders im Formeltyp $\text{M}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$.

Es treten Seltenerdmetall(III)–Sauerstoff-Abstände von $d(\text{Y}-\text{O}) = 226 - 251$ pm für $\text{Y}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ und $d(\text{Lu}-\text{O}) = 218 - 248$ pm für $\text{Lu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ (Tabelle 3.3.3.d) auf. Während im Verlauf der isotypen Reihe sämtliche Abstände innerhalb der $[\text{MO}_8]^{13-}$ -Polyeder kontinuierlich abnehmen, vergrößert sich allerdings der Lu–(O1)-Abstand mit 242 pm um 2 pm verglichen mit dem entsprechenden Wert für $\text{Yb}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ ($d(\text{Yb}-\text{O1}) = 240$ pm) [56] ganz leicht. Die restlichen sieben Abstände in $\text{Lu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ fallen dem erwarteten Trend der Lanthanidenkontraktion folgend kürzer als bei der isotypen Ytterbium-Verbindung aus. Die $[\text{MO}_8]^{13-}$ -Trigondodekaeder bilden über dreimalige Kantenverknüpfungen ($\text{O2}\cdots\text{O2}'$, $\text{O3}\cdots\text{O3}'$ und $\text{O4}\cdots\text{O4}'$) netzartige, gewellte Schichten parallel zur (001)-Ebene. Die Seltenerdmetall(III)–Sauerstoff-Teilstruktur kann daher gemäß $\infty \{[\text{M}(\text{O1})_{1/1}(\text{O2})_{2/2}(\text{O3})_{2/2}(\text{O4})_{2/2}(\text{O5})_{1/1}]_2^{14-}\}$ oder gekürzt als $\infty \{[\text{M}_2\text{O}_{10}]^{14-}\}$ formuliert werden (Abb. 3.3.2.b).

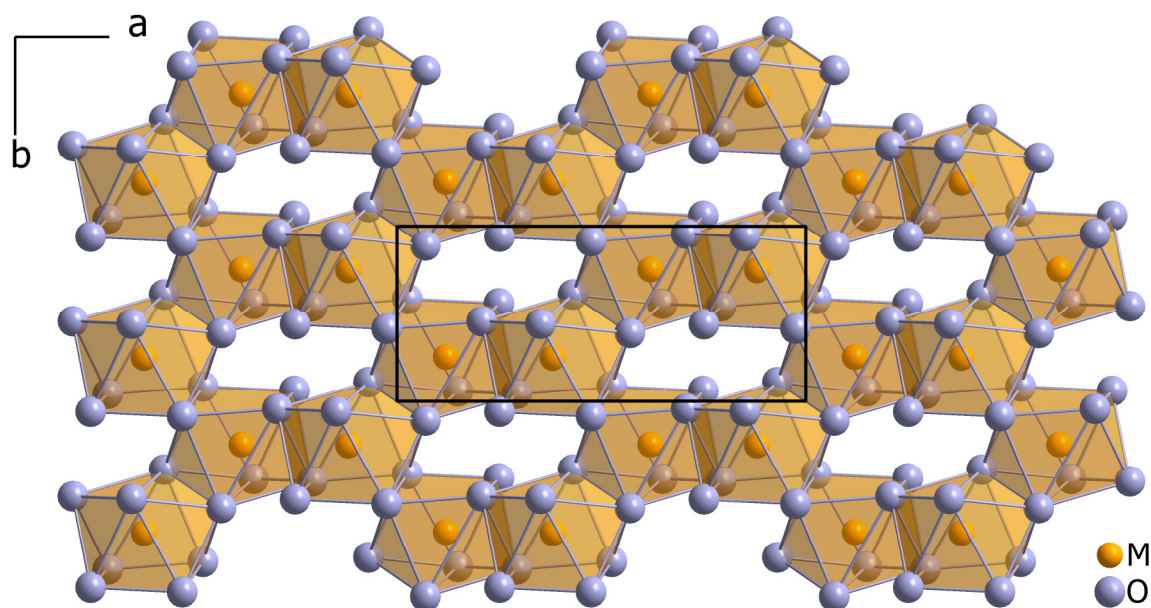


Abb. 3.3.2.b: Netzartige $\infty \{[M_2O_{10}]^{14-}\}$ -Schicht parallel der (001)-Ebene in der monoklinen Kristallstruktur des Formeltyps $M_2Te_4O_{11}$.

Die zwei kristallographisch unterschiedlichen Te^{4+} -Kationen befinden sich ebenfalls auf allgemeinen symmetriefreien Lagen $8f$. Beide werden in primärer Koordinationssphäre von drei Sauerstoffatomen umgeben ($d(Te-O) = 186 - 202$ pm, vgl. Tab. 3.3.3.d) und verfügen jeweils über einen sekundären $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Kontakt zu einem weiteren Sauerstoffatom ($d(Te \cdots O) = 231 - 261$ pm), das kovalent an das andere Te^{4+} -Kation gebunden ist und damit zu dessen primärer Koordinationsumgebung zählt. Das Sauerstoffatom O6 auf der speziellen Lage $4e$ (Lagesymmetrie: $.2.$) ist das einzige O^{2-} -Anion in der Kristallstruktur, das keinen Kontakt mit den M^{3+} -Kationen aufweist, sondern gleichzeitig an zwei $(Te2)^{4+}$ -Kationen kovalent gebunden ist, wodurch Oxoditellurat(IV)-Anionen der Form $[(Te_2)_2O_5]^{2-}$ entstehen (Abb. 3.3.2.c).

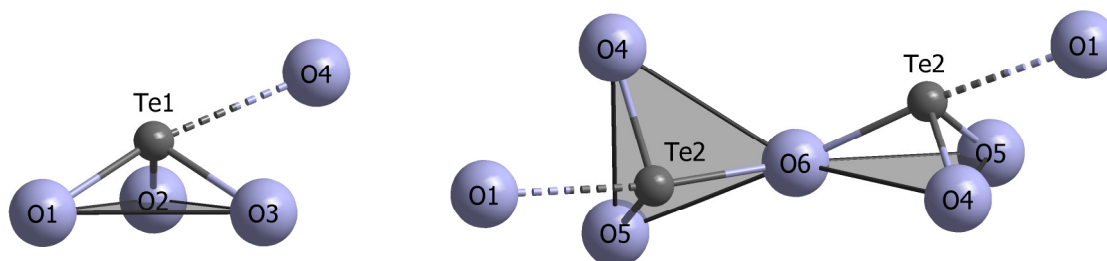


Abb. 3.3.2.c: Koordinationspolyeder der Te^{4+} -Kationen im Formeltyp $M_2Te_4O_{11}$. Jeweils zwei $[(Te_2)O_3]^{2-}$ -Anionen sind eckenverknüpfend über das gemeinsame Sauerstoffatom O6 zu Oxoditellurat(IV)-Einheiten $[(Te_2)_2O_5]^{2-}$ kondensiert (*rechts*), die $[(Te_1)O_3]^{2-}$ -Anionen liegen dagegen als einzelne ψ^1 -Tetraeder vor (*links*). Die sekundären $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Kontakte sind gestrichelt dargestellt.

Durch die starken sekundären $\text{Te}^{4+}\cdots\text{O}^{2-}$ -Wechselwirkungen schließen sich die einzelnen Oxotellurat(IV)-Einheiten zu Ketten zusammen, die ober- und unterhalb der $\frac{2}{\infty} \{[\text{M}_2\text{O}_{10}]^{14-}\}$ -Schichten in Richtung $[110]$ ($\cdots\text{Te1}-\text{O1}\cdots\text{Te2}-\text{O4}\cdots\text{Te1}$) und $[\bar{1}10]$ ($-\text{Te1}\cdots\text{O4}-\text{Te2}\cdots\text{O1}-\text{Te1}\cdots$) verlaufen, wobei die zentralen Te^{4+} -Kationen der Komplexanionen jeweils im Bereich der Maschen der netzartigen Seltenerdmetall(III)-Sauerstoff-Teilstruktur zu liegen kommen.

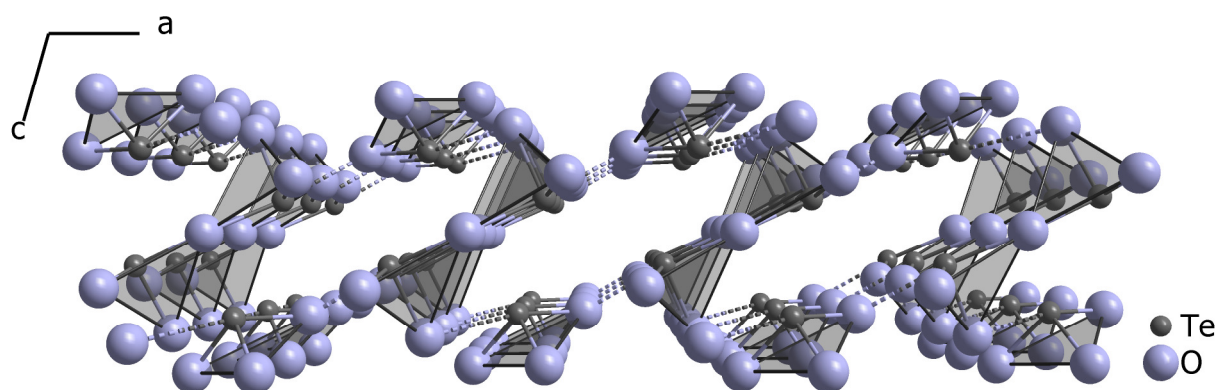


Abb. 3.3.2.d: Zentralperspektivische Ansicht der $\frac{2}{\infty} \{[\text{Te}_4\text{O}_{11}]^{6-}\}$ -Schichten in der Kristallstruktur des Formeltyps $\text{M}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. Die freien und *nicht*-bindenden Elektronenpaare (*lone pairs*) der Te^{4+} -Kationen sind in die entlang $[010]$ verlaufenden Kanäle gerichtet.

Die beiden Tellur-Sauerstoff-Kettenarten werden über die $\text{Te2}-\text{O6}-\text{Te2}$ -Brücken ($\angle(\text{Te}-\text{O}-\text{Te}) \approx 140^\circ$) der $[(\text{Te}_2)_2\text{O}_5]^{2-}$ -Anionen ebenfalls zu Schichten gemäß $\frac{2}{\infty} \{[\text{Te}_4\text{O}_{11}]^{6-}\}$ mit Kanälen entlang $[010]$ zusammengefasst (Abb. 3.3.2.d). Die Kanäle innerhalb der Schichten beherbergen wie üblich die *nicht*-bindenden, jedoch stereochemisch aktiven Elektronenpaare (*lone pairs*) der Te^{4+} -Kationen. Die Kristallstruktur des Formeltyps $\text{M}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ weist daher einen ausgeprägten Schichtcharakter durch abwechselnd in Richtung $[001]$ gestapelte $\frac{2}{\infty} \{[\text{M}_2\text{O}_{10}]^{14-}\}$ - und $\frac{2}{\infty} \{[\text{Te}_4\text{O}_{11}]^{6-}\}$ -Lagen auf (Abb. 3.3.2.e). Während bei den Vertretern des Formeltyps $\text{M}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ noch eine deutliche Dominanz der Seltenerdmetall(III)-Sauerstoff-Teilstruktur in Form von mächtigeren $\frac{2}{\infty} \{[\text{M}_8\text{O}_{35}]^{46-}\}$ - (*A-Typ*), $\frac{2}{\infty} \{[\text{M}_4\text{O}_{17}]^{22-}\}$ - (*B-Typ*) und $\frac{2}{\infty} \{[\text{M}_6\text{O}_{26}]^{34-}\}$ -Schichten (*C-Typ*) zu beobachten ist (vgl. Kap. 3.2), treten im Formeltyp $\text{M}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ nur noch leicht gewellte, aber insgesamt deutlich flachere $\frac{2}{\infty} \{[\text{M}_2\text{O}_{10}]^{14-}\}$ -Schichten auf. Die Oxotellurat(IV)-Teilstruktur hingegen entwickelt sich durch den zusätzlichen Einbau von TeO_2 und unter Berücksichtigung der sekundären $\text{Te}^{4+}\cdots\text{O}^{2-}$ -Wechselwirkungen von eindimensionalen Strängen in den drei Strukturtypen der $\text{M}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ -Vertreter hin zu zweidimensionalen $\frac{2}{\infty} \{[\text{Te}_4\text{O}_{11}]^{6-}\}$ -Schichten im Formeltyp $\text{M}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. Analog zu den $\text{M}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ -Repräsentanten tritt in den $\text{M}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ -Phasen mit $(\text{O}6)^{2-}$ ebenfalls ein Sauerstoffteilchen auf, das nicht zur Koordinationssphäre der M^{3+} -Kationen gehört. Durch die beginnende Kondensation eines Teils der $[\text{TeO}_3]^{2-}$ -Anionen im Formeltyp $\text{M}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ zu $[(\text{Te}_2)_2\text{O}_5]^{2-}$ -Einheiten

ist $(O6)^{2-}$ als verbrückendes Teilchen innerhalb dieser Oxoditellurat(IV)-Anionen jedoch wesentlich stärker an die Te^{4+} -Kationen gebunden, als die lediglich durch sekundäre $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Wechselwirkungen stabilisierten O^{2-} -Anionen in den drei Strukturtypen der $M_2Te_3O_9$ -Vertreter.

Den Oxotellurat(IV)-Einheiten $[(Te1)O_3]^{2-}$ kommt in der $M_2Te_4O_{11}$ -Struktur nur eine Stabilisierungsfunktion der einzelnen $\infty \{[M_2O_{10}]^{14-}\}$ -Schichten zu, während die Verknüpfung dieser Schichten ausschließlich über die $Te2-O6-Te2$ -Brücken innerhalb der Oxoditellurat(IV)-Anionen $[(Te2)_2O_5]^{2-}$ erfolgt (Abb. 3.3.2.e). Lässt man die sekundären Tellur-Sauerstoff-Wechselwirkungen im Formeltyp $M_2Te_4O_{11}$ dabei gänzlich außer Acht, denen im Gegensatz zu den Kristallstrukturen des Formeltyps $M_2Te_5O_{13}$ (vgl. Kap. 3.4) keine essentielle strukturbildende Funktion zukommt, so kann die Struktur auch gemäß $M_2[Te_2O_5][TeO_3]_2$ beschrieben werden.

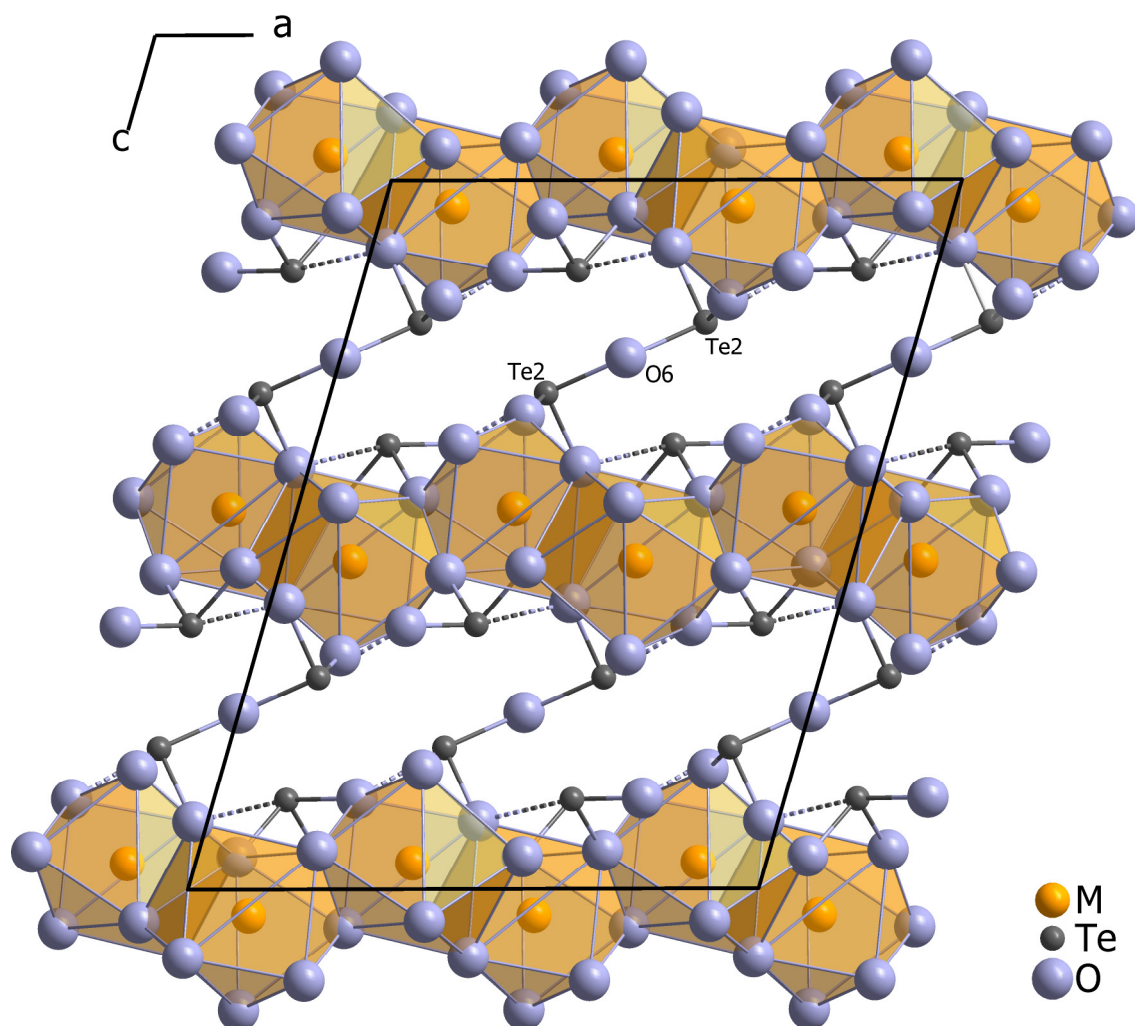


Abb. 3.3.2.e: Gesamtstruktur des Formeltyps $M_2Te_4O_{11}$. Die $\infty \{[M_2O_{10}]^{14-}\}$ -Schichten werden durch $[(Te_2)_2O_5]^{2-}$ -Anionen über $Te2-O6-Te2$ -Brücken in Richtung $[001]$ miteinander verknüpft.

3.3.3 Strukturdaten für $Y_2Te_4O_{11}$ und $Lu_2Te_4O_{11}$

Tabelle 3.3.3.a: Kristallographische Daten für $M_2Te_4O_{11}$ ($M = Y, Lu$) und deren Bestimmung

<i>Formel</i>	$Y_2Te_4O_{11}$	$Lu_2Te_4O_{11}$
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	
Zahl der Formeleinheiten (<i>Z</i>)	4	
Gitterparameter, <i>a</i> / pm	1238,76(8)	1229,53(8)
<i>b</i> / pm	510,68(3)	505,96(3)
<i>c</i> / pm	1601,93(9)	1591,34(9)
β / grad	106,154(7)	106,202(7)
Berechnete Dichte ($D_x / g \cdot cm^{-3}$)	5,897	7,241
Molvolumen ($V_m / cm^3 \cdot mol^{-1}$)	146,57	143,12
Diffraktometer, Wellenlänge	κ -CCD (Fa. Nonius), Mo-K α : $\lambda = 71,07$ pm	
Messbereich ($\pm h / \pm k / \pm l$)	16 / 6 / 20	15 / 6 / 20
Messgrenze (θ_{max} in grad)	27,5	27,6
<i>F</i> (000)	1496	1752
Datenreduktion	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren	
Absorptionskorrektur	numerisch mit <i>X-SHAPE</i> [25] bzw. <i>HABITUS</i> [26]	
Absorptionskoeffizient (μ / mm^{-1})	23,67	32,74
Zahl der gemessenen Reflexe	10042	10819
Symmetrieunabhängige Reflexe	1125	1108
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	1051	791
R_{int} / R_σ	0,044 / 0,026	0,096 / 0,046
Strukturlösung und -verfeinerung	Programmpaket <i>SHELX-97</i> [29]	
Streufaktoren	nach <i>International Tables, Vol. C</i> [65]	
R_1 / R_1 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	0,024 / 0,022	0,061 / 0,034
w R_2	0,052	0,074
Goodness of Fit (GooF)	1,098	1,001
Extinktionskoeffizient (g)	0,0151(3)	0,0036(1)
Restelektronendichte, <i>max.</i>	0,87	1,86
(ρ in $e^- \cdot 10^{-6} pm^{-3}$) <i>min.</i>	-1,53	-1,38

Tabelle 3.3.3.b: Atomlagen und Koeffizienten der isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} in pm^2) für $Y_2Te_4O_{11}$

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Y	8f	0,11946(3)	0,25253(8)	0,03699(3)	67(1)
Te1	8f	0,12771(2)	0,27797(7)	0,37326(2)	72(1)
Te2	8f	0,12169(2)	0,72381(7)	0,20018(2)	86(1)
O1	8f	0,2508(2)	0,0595(5)	0,3717(2)	133(5)
O2	8f	0,2074(2)	0,5428(5)	0,4461(2)	132(5)
O3	8f	0,0695(2)	0,1098(5)	0,4545(2)	126(5)
O4	8f	0,4747(2)	0,0847(5)	0,4041(2)	116(5)
O5	8f	0,3509(2)	0,5570(5)	0,3311(2)	140(5)
O6	4e	0	0,8529(7)	$\frac{1}{4}$	174(8)

^{a)} definiert als Temperaturfaktor der Form:

$$U_{eq} = \frac{1}{3}[U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$$

Tabelle 3.3.3.c: Atomlagen und Koeffizienten der isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} in pm^2) für $Lu_2Te_4O_{11}$

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Lu	8f	0,11947(4)	0,25158(8)	0,03650(3)	102(2)
Te1	8f	0,12680(5)	0,27753(16)	0,37376(4)	92(2)
Te2	8f	0,12238(6)	0,72315(17)	0,19938(5)	103(2)
O1	8f	0,2507(6)	0,0593(13)	0,3708(5)	132(16)
O2	8f	0,2058(6)	0,5491(13)	0,4468(5)	136(16)
O3	8f	0,0700(6)	0,1034(13)	0,4563(5)	155(16)
O4	8f	0,4759(6)	0,0809(13)	0,4059(5)	134(16)
O5	8f	0,3522(6)	0,5610(13)	0,3336(5)	146(16)
O6	4e	0	0,8634(20)	$\frac{1}{4}$	197(25)

^{a)} definiert als Temperaturfaktor der Form:

$$U_{eq} = \frac{1}{3}[U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$$

Tabelle 3.3.3.d: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) in $Y_2Te_4O_{11}$ und $Lu_2Te_4O_{11}$, Sekundärkontakte sind kursiv hervorgehoben

$M_2Te_4O_{11}$	Y	Lu	Y	Lu	
M – O3	225,8	218,9	Te1 – O3	186,3	187,1
– O5	227,3	221,8	– O2	187,7	188,5
– O2	229,8	224,3	– O1	189,5	189,2
– O2'	234,5	232,7	– O4	261,0	256,7
– O4	239,6	236,5			
– O1	242,3	241,6	Te2 – O5	183,2	184,1
– O3'	249,2	247,1	– O4	190,1	191,2
– O4'	251,3	248,0	– O6	200,3	202,3
			– O1	235,4	231,2

Tabelle 3.3.3.e: Ausgewählte Winkel (\angle /grd) in $Y_2Te_4O_{11}$ und $Lu_2Te_4O_{11}$, Sekundärkontakte sind kursiv hervorgehoben

$M_2Te_4O_{11}$	Y	Lu		Y	Lu
O1 – Te1 – O2	98,4	99,2	O4 – Te2 – O5	103,0	102,5
O1 – Te1 – O3	101,9	101,7	O4 – Te2 – O6	96,6	97,0
O2 – Te1 – O3	97,9	98,1	O5 – Te2 – O6	91,2	89,6
<i>O4 – Te1 – O1</i>	<i>170,1</i>	<i>170,2</i>	<i>O1 – Te2 – O4</i>	<i>77,3</i>	<i>77,8</i>
<i>O4 – Te1 – O2</i>	<i>74,6</i>	<i>73,6</i>	<i>O1 – Te2 – O5</i>	<i>89,8</i>	<i>90,2</i>
<i>O4 – Te1 – O3</i>	<i>72,7</i>	<i>73,1</i>	<i>O1 – Te2 – O6</i>	<i>173,9</i>	<i>174,7</i>
			Te2 – O6 – Te2	141,6	138,9

Tabelle 3.3.3.f: Motive der gegenseitigen Zuordnung für $M_2Te_4O_{11}$ (M = Y, Lu)

	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	1/1	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	

3.4 Oxotellurate(IV) des Formeltyps $M_2Te_5O_{13}$

3.4.1 Vorbemerkungen und Darstellung

Die Vertreter des Formeltyps $M_2Te_5O_{13}$ sind mit einem $M_2O_3:TeO_2$ -Verhältnis von 1 : 5 die tellurdioxidreichsten Verbindungen auf dem Gebiet der ternären Seltenerdmetall(III)-Oxotellurate(IV), deren Existenz anhand struktureller Daten aus Einkristalluntersuchungen als gesichert gelten kann. Bislang ist eine isotype Reihe innerhalb der schweren und kleinsten Lanthanoide mit $M = Dy - Lu$ [54, 57] bekannt. Zur Erweiterung dieses Existenzbereichs sollten Vertreter mit den größeren und leichteren Lanthanoiden vom Terbium ausgehend bis zum Lanthan sowie mit Yttrium und Scandium dargestellt werden. Die Synthesen von $M_2Te_5O_{13}$ -Vertretern erfolgten analog zu den TeO_2 -ärmeren Formeltypen aus den binären Oxiden in evakuierten Kieselglasampullen und einem Überschuss an CsCl als Flussmittel. Durch Einsatz der Edukte M_2O_3 und TeO_2 im geeigneten molaren Verhältnis von 1 : 5 lassen sich dabei jedoch in der Regel nur Vertreter des Formeltyps $M_2Te_4O_{11}$ gewinnen, erst ab einem molaren Verhältnis von 1 : 7 (was angesichts der allgemeinen Formel $(M_2O_3)(TeO_2)_n$ mit $n = 7$ eigentlich zu einer Zusammensetzung von $M_2Te_7O_{17}$ führen müsste) können $M_2Te_5O_{13}$ -Repräsentanten dargestellt werden, dann jedoch in phasenreiner Qualität, neben dem rekristallisierten Überschuss an Tellurdioxid. Auch eine weitere Erhöhung des molaren Verhältnisses auf 1 : 10 erbrachte stets nur Vertreter der Zusammensetzung $M_2Te_5O_{13}$ hervor. Die Reaktionen erfolgten bei einer Temperatur von 850 °C (10 d), einem daran anschließenden Temperaturplateau von 650 °C (2 d) und abschließender rascher Abkühlung auf Raumtemperatur. Die Versuche zur Synthese von $M_2Te_5O_{13}$ -Vertretern mit den leichteren Lanthanoiden $M = La - Nd$ und $Sm - Tb$ erbrachten dabei jedoch leider keine neuen positiven Ergebnisse. Im Fall der Ansätze mit Scandium und Yttrium dagegen wurden als Reaktionsprodukte säulenförmige, farblose und transparente Polyeder erhalten, die sowohl luft- als auch hydrolysebeständig sind und anhand der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Tab. 3.4.3.a) zweifelsfrei als Kristalle von $Sc_2Te_5O_{13}$ und $Y_2Te_5O_{13}$ identifiziert werden konnten. Die Abtrennung der Zielverbindungen vom rekristallisierten Überschuss an Tellurdioxid aus den fertigen Produktgemischen gestaltet sich als recht einfach, da die Kristalle in beiden Fällen oberhalb des TeO_2 - und CsCl-haltigen Schmelzkuchens aufliegen und problemlos entnommen werden können. In späteren Syntheseversuchen wurde $Y_2Te_5O_{13}$ ebenfalls mit Eu^{3+} -Kationen dotiert, um analog zu $Y_2Te_4O_{11}$ die Tauglichkeit und Qualität dieser Verbindung als Wirtsgitter mit Hilfe der Photolumineszenzspektroskopie zu untersuchen (vgl. Kap. 7).

3.4.2 Strukturbeschreibung von $\text{Sc}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ und $\text{Y}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$

Die farblosen und transparenten Einkristalle von $\text{Sc}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ [89] und $\text{Y}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ [85, 90] kristallisieren jeweils triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Metrik der Elementarzelle von $\text{Sc}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ weist dabei mit $a = 660,67(5)$, $b = 855,28(7)$, $c = 1041,10(9)$ pm, $\alpha = 86,732(8)$, $\beta = 86,264(8)$, $\gamma = 74,021(8)^\circ$ deutlich kürzere Basivektoren verglichen mit der analogen Verbindung des höheren Homologen Yttrium ($\text{Y}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$: $a = 695,16(5)$, $b = 862,35(7)$, $c = 1057,49(9)$ pm, $\alpha = 89,004(8)$, $\beta = 86,843(8)$, $\gamma = 75,038(8)^\circ$) auf (Tab. 3.4.3.a). Sämtliche Teilchen besetzen in beiden Kristallstrukturen die allgemeinen *Wyckoff*-Lagen $2i$ (Tab. 3.4.3.b und 3.4.3.d). Entsprechend der Gitterparameter und Raumgruppe erscheint $\text{Sc}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ auf den ersten Blick vollständig isotyp zu den bekannten Lanthanoid(III)-Vertretern des Formeltyps $\text{M}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ ($\text{M} = \text{Dy} - \text{Lu}$) [54, 57] sowie $\text{Y}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ zu sein, jedoch ergeben sich Unterschiede in den Koordinationssphären der Sc^{3+} - im Vergleich zu den Y^{3+} - und M^{3+} -Kationen ($\text{M} = \text{Dy} - \text{Lu}$).

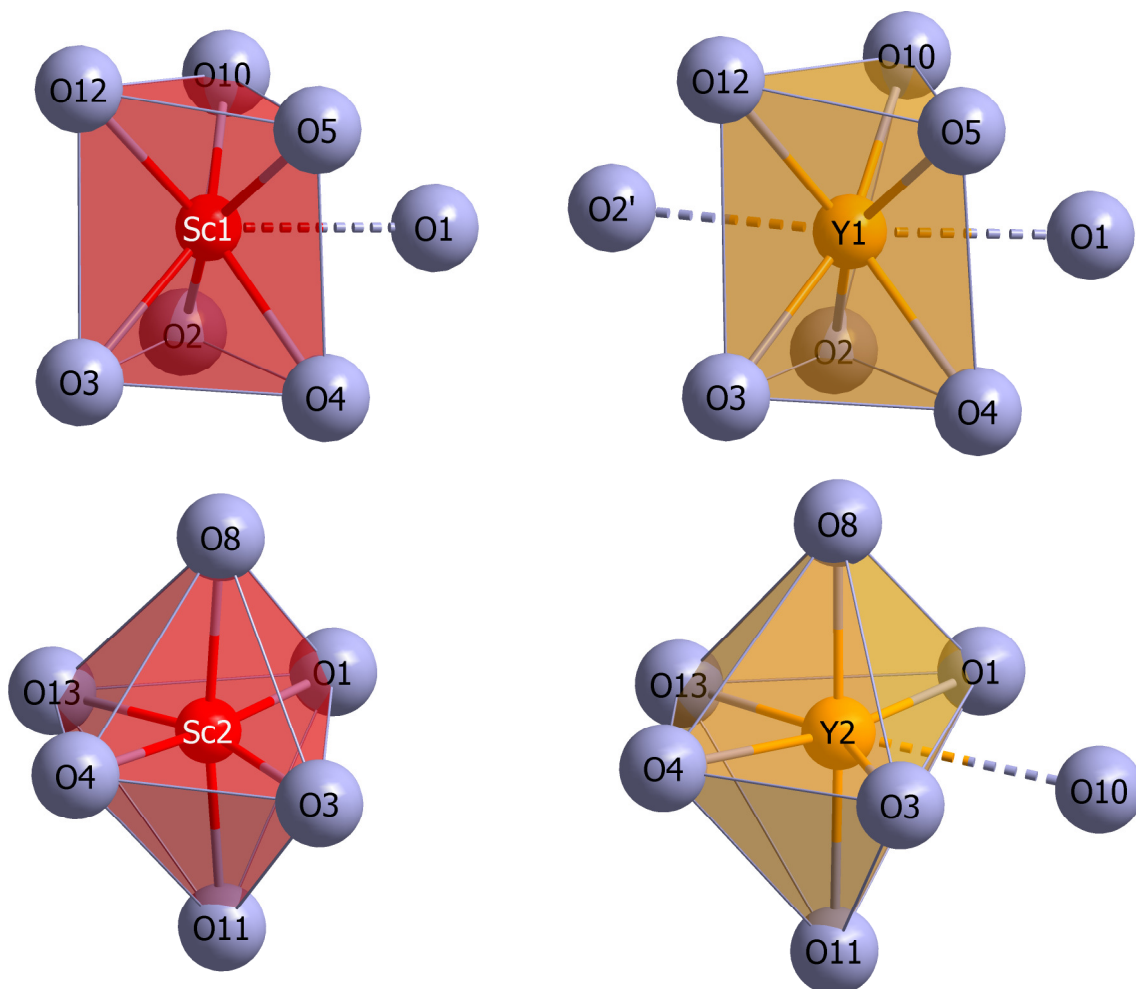


Abb. 3.4.2.a: Koordinationspolyeder der M^{3+} -Kationen in den Kristallstrukturen von $\text{Sc}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ (*links*) und $\text{Y}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ (*rechts*). $(\text{Sc1})^{3+}$ und $(\text{Sc2})^{3+}$ weisen jeweils geringere Koordinationszahlen als die vergleichbaren Y^{3+} -Kationen auf.

Die Kristallstrukturen vom Formeltyp $M_2Te_5O_{13}$ enthalten jeweils zwei kristallographisch unabhängige M^{3+} -Kationen. Im Fall von $Sc_2Te_5O_{13}$ wird $(Sc1)^{3+}$ von sieben O^{2-} -Anionen mit Scandium–Sauerstoff-Abständen von $d(Sc1-O) = 210 - 223$ pm ($\delta-ECoN$: 1,25 – 0,86 für $ECoN = 6,57$; $ECoN \equiv$ Effective Coordination Number, nach HOPPE [91-93], vgl. Kap. 3.5.1) und $d'(Sc1-O1) = 244$ pm ($\delta-ECoN$: 0,38) in Form eines einfach überkappten trigonalen Prismas umgeben, während $(Sc2)^{3+}$ nur sechsfach von Sauerstoffatomen ($d(Sc2-O) = 203 - 225$ pm, $\delta-ECoN$: 1,20 – 0,60 für $ECoN = 5,81$) in Gestalt eines verzerrten Oktaeders (Abb. 3.4.2.a, *links*) koordiniert ist.

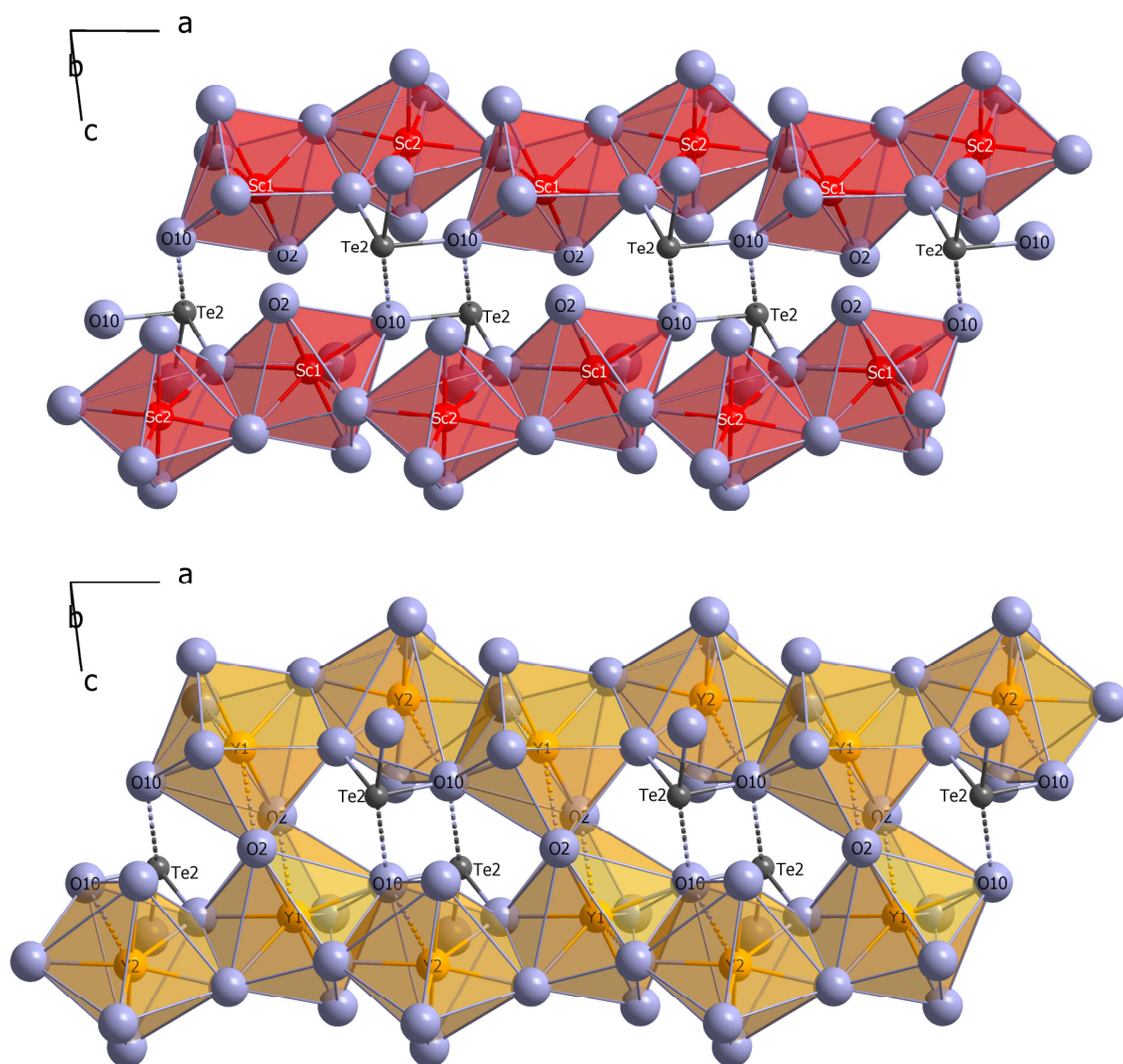


Abb. 3.4.2.b: Verknüpfungsmuster der Scandium–Sauerstoff-Polyederketten in der Kristallstruktur von $Sc_2Te_5O_{13}$ in Richtung $[100]$ (*oben*). Zwischen zwei einzelnen Ketten bestehen nur starke sekundäre $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Wechselwirkungen über die Oxotellurat(IV)-Teilstruktur ($d'(Te2 \cdots O10) = 232$ pm), während die entsprechenden Ketten in $Y_2Te_5O_{13}$ über gemeinsame $O2 \cdots O2$ -Kanten zweier $[(Y1)O_8]^{13-}$ -Polyeder zu echten Doppelketten kondensiert sind. Die Sekundärkontakte sind hier weniger stark ausgeprägt ($d'(Te2 \cdots O10) = 263$ pm) und dienen rein der Stabilisierung der Doppelkette (*unten*).

Die Koordinationspolyeder der formelgleichen Yttrium-Verbindung, wie auch der Lanthanoid(III)-Vertreter, zeichnen sich dagegen durch höhere Koordinationszahlen aus. $(Y1)^{3+}$ ist achtfach von Sauerstoff in Form eines zweifach überkappten trigonalen Prismas ($d(Y1-O) = 230 - 239$ pm, $\delta-ECoN: 1,15 - 0,91$ für $ECoN = 7,47$; $d'(Y1-O) = 256$ und 259 pm, $\delta-ECoN: 0,52$ und $0,47$) koordiniert, $(Y2)^{3+}$ weist eine überkappt oktaedrische oder verzerrt pentagonal-bipyramidale Koordinationssphäre mit $d(Y2-O) = 220 - 237$ pm ($\delta-ECoN: 1,19 - 0,75$ für $ECoN = 6,15$) und $d'(Y2-O) = 275$ pm ($\delta-ECoN: 0,11$) auf (Abb. 3.4.2.a, *rechts*). Die beiden entfernteren Kappen im Falle der Y^{3+} -Kationen können für die Sc^{3+} -Kationen *nicht* mehr berücksichtigt werden, da die betreffenden Oxoliganden Abstände von $d(Sc1-O2') = 295$ pm ($\delta-ECoN: 0,01$) und $d(Sc2-O10) = 323$ pm ($\delta-ECoN: 0,00$) aufweisen und somit als koordinativ unwirksam erscheinen. Während also im Falle von $Y_2Te_5O_{13}$ die $[(Y1)O_8]^{13-}$ - und die $[(Y2)O_7]^{11-}$ -Polyeder durch abwechselnde Kantenverknüpfung durchgängige Ketten in Richtung $[100]$ ausbilden (Abb. 3.4.2.b, *unten*), folgt das Verknüpfungsmuster der Ketten in der Struktur von $Sc_2Te_5O_{13}$ einem anderen Prinzip. Bei letzterem bestehen diese nur noch aus Einheiten kantenverknüpfter $[(Sc1)O_7]^{11-}$ - und $[(Sc2)O_6]^{9-}$ -Polyederdoppel, die in Richtung der a -Achse lediglich durch Eckenverknüpfungen über $(O1)^{2-}$ verbunden sind und zusätzlich durch O-Te \cdots O-Brücken stabilisiert werden (Abb. 3.4.2.b, *oben*). Während die Polyederketten in $Y_2Te_5O_{13}$ durch eine weitere Kantenverknüpfung zwischen zwei $[(Y1)O_8]^{13-}$ -Polyedern zu Doppelketten kondensiert sind, treten die Scandium-Sauerstoff-Polyederketten *nicht* mehr zu Doppelketten zusammen, sondern werden ausschließlich durch starke sekundäre Wechselwirkungen der Oxotellurat(IV)-Anionen miteinander verknüpft. Aufgrund der unterschiedlichen Koordinationszahlen der Seltenerdmetall(III)-Kationen ist $Sc_2Te_5O_{13}$ also *nicht* als isotyp, sondern nur noch als isopuntal zu den übrigen Vertretern des Formeltyps $M_2Te_5O_{13}$ ($M = Y, Dy - Lu$) anzusehen.

Die fünf kristallographisch unterschiedlichen Te^{4+} -Kationen zeigen dagegen in ihren primären Koordinationssphären in $Sc_2Te_5O_{13}$ und $Y_2Te_5O_{13}$ keinerlei Unterschiede, während die für Oxotellurate(IV) typischen $Te^{4+}\cdots O^{2-}$ -Sekundärkontakte zum Teil voneinander abweichen. $(Te1)^{4+}$ ist als einziges Tellur(IV)-Kation von vier O^{2-} -Anionen koordiniert ($d(Te1-O) = 187 - 208$ pm in $Sc_2Te_5O_{13}$ und $187 - 213$ pm in $Y_2Te_5O_{13}$), die zusammen mit dem *nicht*-bindenden Elektronenpaar (*lone pair*) eine trigonale ψ^1 -Bipyramide der Form $[TeO_4]^{4-}$ als Koordinationspolyeder ergeben. Die $(Te1)^{4+}$ -Kationen betätigen daher als einzige auch keine sekundären $Te^{4+}\cdots O^{2-}$ -Kontakte mehr. Die übrigen vier sind in erster Koordinationssphäre nur von jeweils drei Oxid-Anionen ($d(Te-O) = 187 - 204$ pm in $Sc_2Te_5O_{13}$ und $184 - 196$ pm in $Y_2Te_5O_{13}$) umgeben, die zusammen mit den freien, stereochemisch aktiven Elektronenpaaren (*lone pairs*) der Te^{4+} -Kationen jeweils die typische ψ^1 -tetraedrische Polyedergestalt ergeben.

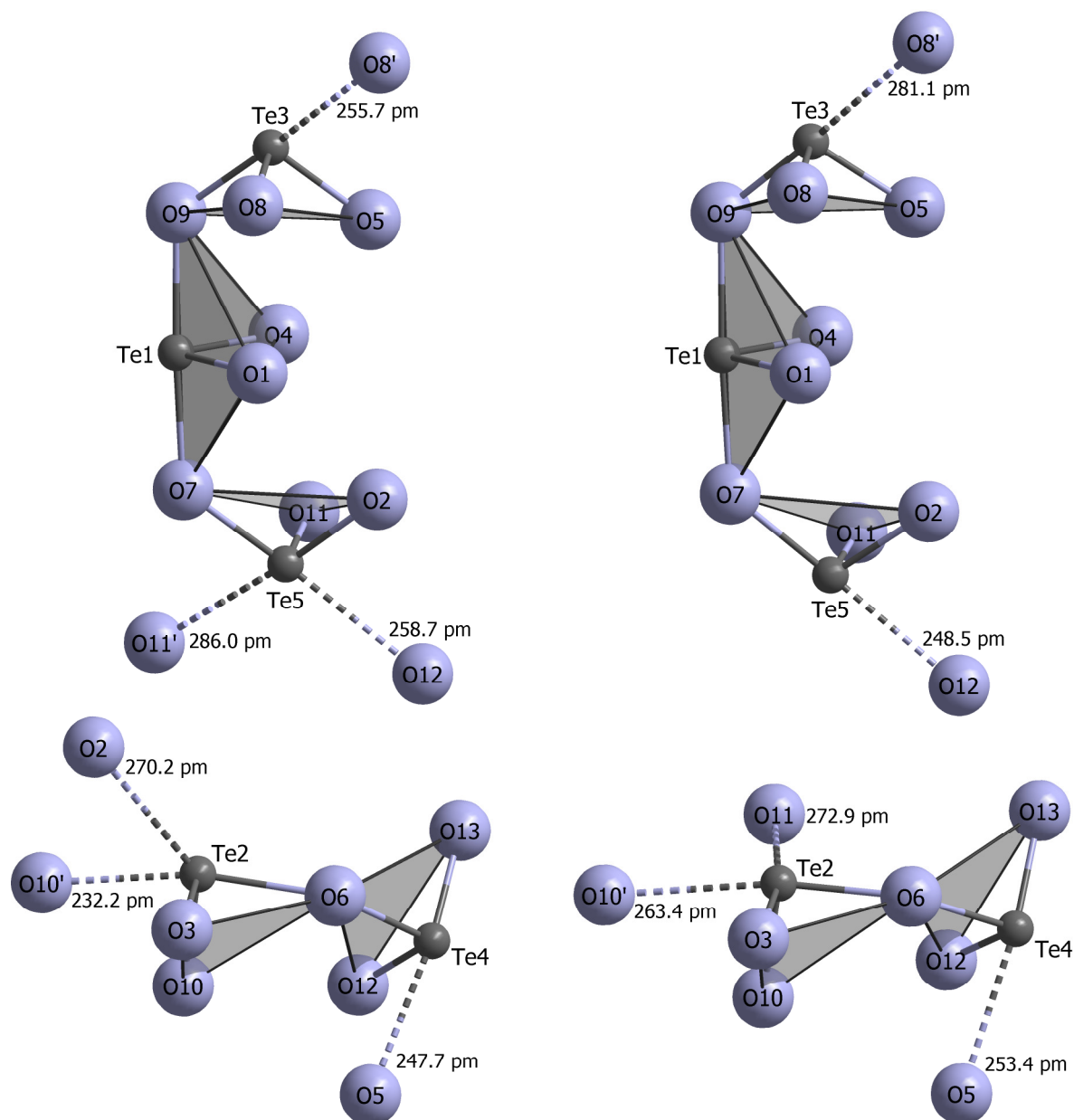


Abb. 3.4.2.c: Oxotritellurat(IV)-Anionen $[Te_3O_8]^{4-}$ (*oben*) und Oxoditellurat(IV)-Anionen $[Te_2O_5]^{2-}$ (*unten*) in $Sc_2Te_5O_{13}$ (*links*) und $Y_2Te_5O_{13}$ (*rechts*). Unterschiede treten nur in den sekundären Koordinationssphären der $[TeO_3]^{2-}$ -Subeinheiten auf. Die sekundären $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Kontakte sind gestrichelt dargestellt.

Unterschiede in den sekundären Koordinationssphären treten vor allem bei $(Te2)^{4+}$ und $(Te5)^{4+}$ auf. Letzteres betätigt in der Scandiumverbindung zwei $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Kontakte (CN = 3+2, $d(Te5 \cdots O12) = 259$ pm und $d(Te5 \cdots O11') = 286$ pm), während $(O11')^{2-}$ in $Y_2Te_5O_{13}$ dafür mit 306 pm bereits zu weit entfernt ist. $(Te5)^{4+}$ verfügt hier mit $(O12)^{2-}$ nur über einen Sekundärkontakt, der mit $d(Te5 \cdots O12) = 249$ pm jedoch kürzer als in der Verbindung des leichteren Homologen ist. In $Sc_2Te_5O_{13}$ weist $(Te2)^{4+}$ in Analogie zur Yttriumverbindung zwar ebenfalls eine 3+2-fache Koordination auf, jedoch tritt hier $(O2)^{2-}$ ($d(Te2 \cdots O2) = 270$ pm) an Stelle von $(O11)^{2-}$ in $Y_2Te_5O_{13}$ ($d(Te2 \cdots O11) = 273$ pm) als am weitesten entferntes Sauerstoffatom auf und $(O11)^{2-}$

erscheint in $\text{Sc}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ mit $d(\text{Te}2\cdots\text{O}11) = 291$ pm als koordinativ praktisch nicht mehr wirksam. Der Kontakt $\text{Te}2\cdots\text{O}10'$ ist in $\text{Sc}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ mit 232 pm zudem einer der kürzesten Tellur–Sauerstoff-Sekundärkontakte, die man bisher überhaupt beobachten konnte. Verglichen mit der Koordinationssphäre von $(\text{Te}2)^{4+}$ in $\text{Y}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ ist der gleiche Kontakt in $\text{Sc}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ um beachtliche 30 pm kürzer. Der $\text{Te}2\cdots\text{O}10'$ -Kontakt übernimmt in $\text{Sc}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ die Verknüpfungsfunktion der beiden Scandium–Sauerstoff-Polyederketten (Abb. 3.4.2.b, *oben*), während in der Yttriumverbindung die beiden analogen Ketten über eine weitere gemeinsame Sauerstoffkante ($\text{O}2\cdots\text{O}2$) zu echten Doppelketten kondensiert sind und dort über diesen Sekundärkontakt allenfalls zusätzlich stabilisiert werden (Abb. 3.4.2.b, *unten*). Während in $\text{Y}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ der nächste Kontakt von $(\text{Te}3)^{4+}$ mit Sauerstoff ($(\text{O}8')^{2-}$) bei koordinativ bereits nur noch schwach wirksamen 281 pm liegt, besteht in $\text{Sc}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ wiederum eine wesentlich stärkere sekundäre Tellur–Sauerstoff-Wechselwirkung mit $d(\text{Te}3\cdots\text{O}8') = 256$ pm. $(\text{Te}4)^{4+}$ schließlich betätigt in beiden Verbindungen nur einen Sekundärkontakt zu $(\text{O}5)^{2-}$ ($d(\text{Te}4\cdots\text{O}5) = 247$ pm in $\text{Sc}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ und $d(\text{Te}4\cdots\text{O}5) = 253$ pm in $\text{Y}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$), der mit einem Unterschied von nur 6 pm nahezu identisch erscheint.

Die Oxotellurat(IV)-Anionen liegen jedoch keineswegs nur bedingt durch die $\text{Te}^{4+}\cdots\text{O}^{2-}$ -Sekundärkontakte *nicht* als diskrete Einheiten vor, sondern sind jeweils über an zwei Telluratome gleichzeitig kovalent gebundene Sauerstoffatome zu einem Oxoditellurat(IV)-Anion $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ (Te2 und Te4 über O6, Abb. 3.4.2.c, *unten*) und einem Oxotritellurat(IV)-Anion $[\text{Te}_3\text{O}_8]^{4-}$ kondensiert. Letzteres besteht aus der trigonal ψ^1 -biypramidalen $[(\text{Te}1)\text{O}_4]^{4-}$ -Einheit in der Mitte, woran sich über die apikalen O^{2-} -Anionen die beiden Tellurkationen $(\text{Te}3)^{4+}$ (über O9) und $(\text{Te}5)^{4+}$ (über O7) mit jeweils ihren weiteren zwei kovalent gebundenen Sauerstoffatomen anschließen (Abb. 3.4.2.c, *oben*). Die Oxid-Anionen $(\text{O}6)^{2-}$, $(\text{O}7)^{2-}$ und $(\text{O}9)^{2-}$, die die Verknüpfungsfunktionen innerhalb der Oxoditellurat(IV)- und Oxotritellurat(IV)-Einheiten übernehmen, zählen dabei weder zu den Koordinationssphären der M^{3+} -Kationen, noch unterhalten sie sekundäre Kontakte zu benachbarten Oxotellurat(IV)-Anionen. Durch die charakteristischen sekundären $\text{Te}^{4+}\cdots\text{O}^{2-}$ -Wechselwirkungen ($d(\text{Te}\cdots\text{O}) = 232 - 286$ pm in $\text{Sc}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ und $249 - 281$ pm in $\text{Y}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$) bilden die $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ - und $[\text{Te}_3\text{O}_8]^{4-}$ -Anionen in beiden Kristallstrukturen jeweils dreidimensionale Netzwerke, die von den Ketten aus Seltenerdmetall(III)–Sauerstoff-Polyedern in Richtung $[100]$ durchdrungen werden. Die Oxotritellurat(IV)-Anionen $[\text{Te}_3\text{O}_8]^{4-}$ umklammern dabei jeweils die $[(\text{Y}1)\text{O}_8]^{13-}$ - bzw. $[(\text{Sc}1)\text{O}_7]^{11-}$ -Polyeder, wobei die äquatorialen Sauerstoffatome der zentralen trigonal ψ^1 -biypramidalen $[(\text{Te}1)\text{O}_4]^{4-}$ -Subeinheiten über Kante verknüpfen ($\text{O}1\cdots\text{O}4$), $[(\text{Te}3)\text{O}_3]^{2-}$ mit $(\text{O}5)^{2-}$ und $[(\text{Te}5)\text{O}_3]^{2-}$ mit $(\text{O}2)^{2-}$ teilen hingegen nur eine gemeinsame Ecke mit diesen Seltenerdmetall(III)–Sauerstoff-Polyedern. Über $(\text{O}1)^{2-}$ und $(\text{O}4)^{2-}$ an $(\text{Te}1)^{4+}$, $(\text{O}8)^{2-}$ an $(\text{Te}3)^{4+}$ sowie $(\text{O}11)^{2-}$ an $(\text{Te}5)^{4+}$ hat das $[\text{Te}_3\text{O}_8]^{4-}$ -Anion schließlich Kontakt über

Ecken zu den $[(Y2)O_7]^{11-}$ - bzw. $[(Sc2)O_6]^{9-}$ -Polyedern, die aus der gleichen Kette wie die $[(Y1)O_8]^{13-}$ - und $[(Sc1)O_7]^{11-}$ -Polyeder stammen. Die Oxoditellurat(IV)-Anionen $[Te_2O_5]^{2-}$ verknüpfen in $Y_2Te_5O_{13}$ über die $O3 \cdots O10$ -Kanten mit den $[(Y2)O_7]^{11-}$ -Polyedern, während in der Scandiumverbindung an gleicher Stelle lediglich eine Eckenverknüpfung mit $[(Sc2)O_6]^{9-}$ über $(O3)^{2-}$ vorliegt. Die übrigen Verknüpfungen der Oxoditellurat(IV)-Einheiten sind in beiden Kristallstrukturen identisch, sofern man dabei weitere Möglichkeiten durch sekundäre $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Kontakte außer Acht lässt.

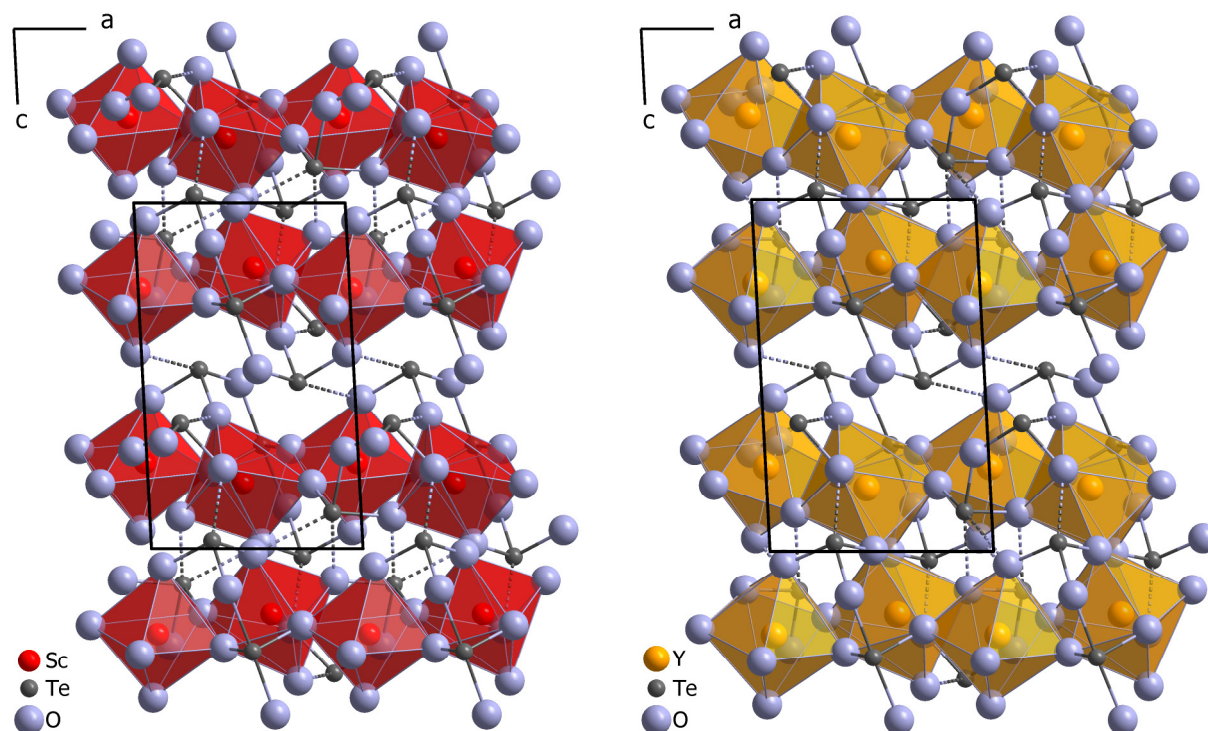


Abb. 3.4.2.d: Gesamtstrukturen von $Sc_2Te_5O_{13}$ (links) und $Y_2Te_5O_{13}$ (rechts) mit Blick entlang $[010]$. Die sekundären $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Kontakte sind gestrichelt dargestellt.

Die $[Te_2O_5]^{2-}$ -Anionen verbinden über $O12-Te4-O13$ -Brücken zwei benachbarte Seltenerdmetall(III)-Sauerstoff-Polyederketten in Richtung $[010]$ (Abb. 3.4.2.e). Zwischen den Ketten bzw. Bändern aus Seltenerdmetall(III)-Sauerstoff-Polyedern bleibt aber jeweils genügend Raum für die freien, *nicht*-bindenden Elektronenpaare (*lone pairs*) der Te^{4+} -Kationen. Entlang $[001]$ bestehen zum Fortsatz der Kristallstruktur nur die sekundären $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Wechselwirkungen (Abb. 3.4.2.d und 3.4.2.e), denen damit hier im Gegensatz zu den TeO_2 -ärmeren Formeltypen $M_2Te_3O_9$ und $M_2Te_4O_{11}$ eine wichtige strukturtragende Funktion zukommt, ohne die eine dreidimensionale Vernetzung der Struktur *nicht* möglich wäre. Die Verbindung erfolgt dabei in beiden Fällen über den $Te3 \cdots O8'$ -Sekundärkontakt mit $d(Te3 \cdots O8') = 255$ pm in $Sc_2Te_5O_{13}$ und 281 pm in $Y_2Te_5O_{13}$. Im Falle der Yttriumverbindung übernimmt dies sogar der längste sekundäre $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Kontakt in der Kristallstruktur überhaupt. Dieser zeigt eindrücklich die Bedeutung sekundärer $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Wechselwirkungen für

den Aufbau und die strukturellen Merkmale von Kristallstrukturen der Seltenerdmetall(III)-Oxotellurate(IV) auf.

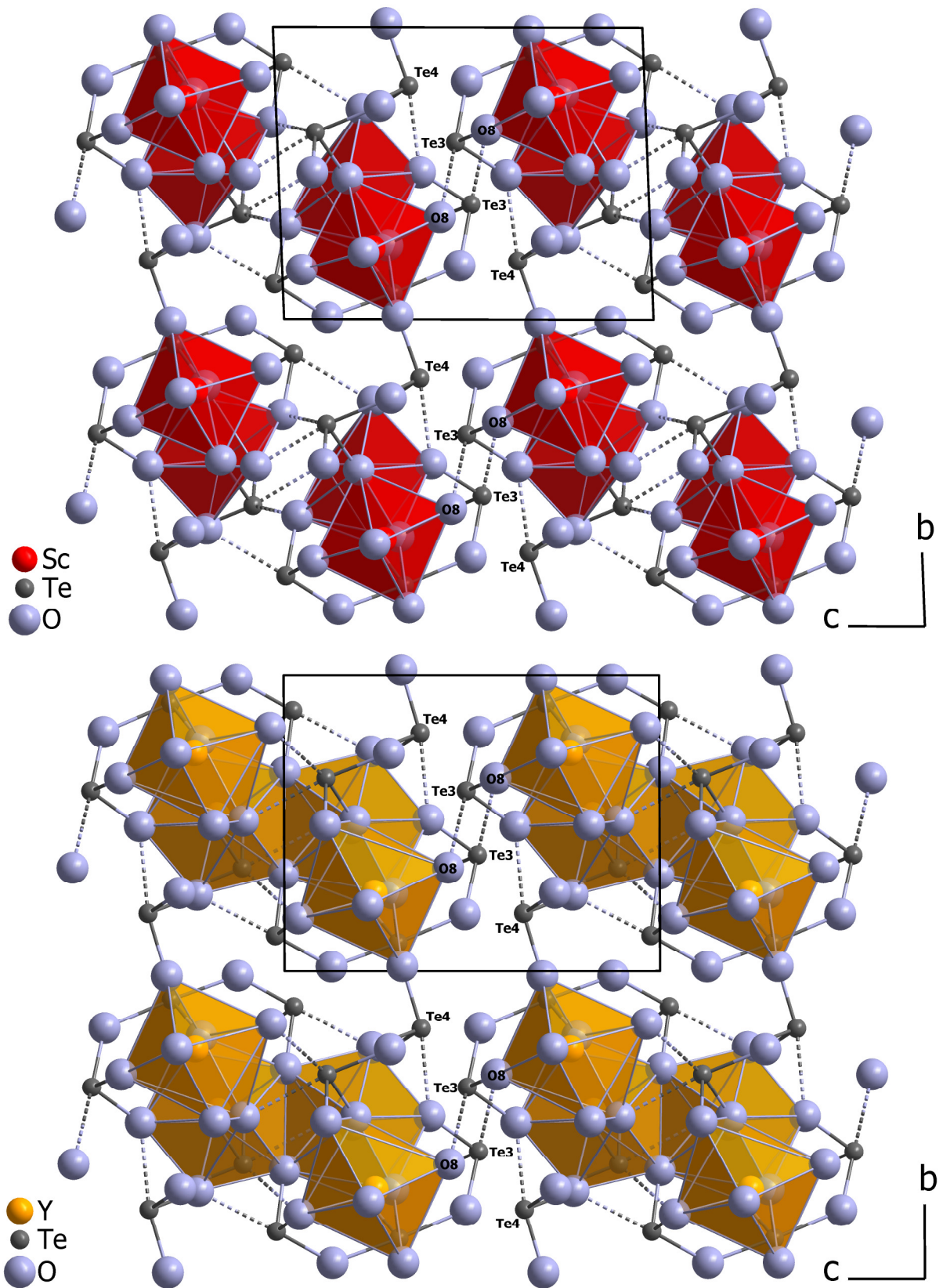


Abb. 3.4.2.e: Gesamtstrukturen von Sc₂Te₅O₁₃ (*oben*) und Y₂Te₅O₁₃ (*unten*) mit Blick entlang [100]. Die sekundären Te⁴⁺···O²⁻-Kontakte sind gestrichelt dargestellt.

3.4.3 Strukturdaten für $Sc_2Te_5O_{13}$ und $Y_2Te_5O_{13}$ **Tabelle 3.4.3.a:** Kristallographische Daten für $M_2Te_5O_{13}$ (M = Sc, Y) und deren Bestimmung

<i>Formel</i>	$Sc_2Te_5O_{13}$	$Y_2Te_5O_{13}$
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	
Zahl der Formeleinheiten (Z)	2	
Gitterparameter, a / pm	660,67(5)	695,16(5)
b / pm	855,28(7)	862,35(7)
c / pm	1041,10(9)	1057,49(9)
α / grad	86,732(8)	89,004(8)
β / grad	86,264(8)	86,843(8)
γ / grad	74,021(8)	75,038(8)
Berechnete Dichte (D_x / $g \cdot cm^{-3}$)	5,512	5,560
Molvolumen (V_m / $cm^3 \cdot mol^{-1}$)	169,79	184,17
Diffraktometer, Wellenlänge	κ -CCD (Fa. Nonius), Mo-K α : $\lambda = 71,07$ pm	
Messbereich ($\pm h$ / $\pm k$ / $\pm l$)	8 / 11 / 13	9 / 11 / 13
Messgrenze (θ_{max} in grad)	28,3	27,5
$F(000)$	812	884
Datenreduktion	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren	
Absorptionskorrektur	numerisch mit <i>X-SHAPE</i> [25] bzw. <i>HABITUS</i> [26]	
Absorptionskoeffizient (μ / mm^{-1})	13,95	21,20
Zahl der gemessenen Reflexe	16008	19556
Symmetrieunabhängige Reflexe	2623	2807
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	2585	2599
R_{int} / R_σ	0,086 / 0,039	0,096 / 0,046
Strukturlösung und -verfeinerung	Programmpaket <i>SHELX-97</i> [29]	
Streufaktoren	nach <i>International Tables, Vol. C</i> [65]	
R_1 / R_1 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	0,037 / 0,036	0,027 / 0,024
wR_2	0,096	0,052
Goodness of Fit (GooF)	1,152	1,070
Extinktionskoeffizient (g)	0,104(3)	0,0054(1)
Restelektronendichte, $max.$	1,73	0,88
(ρ in $e^- \cdot 10^{-6} pm^{-3}$) $min.$	-1,93	-1,41

Tabelle 3.4.3.b: Atomlagen und Koeffizienten der isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} in pm²) für Sc₂Te₅O₁₃

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Sc1	2i	0,44838(19)	0,45827(16)	0,81064(12)	68(3)
Sc2	2i	0,99085(18)	0,24484(15)	0,75248(11)	61(3)
Te1	2i	0,45277(6)	0,91094(5)	0,29807(4)	71(2)
Te2	2i	0,13723(6)	0,36042(5)	0,10384(4)	60(2)
Te3	2i	0,26882(6)	0,39461(5)	0,48233(4)	61(2)
Te4	2i	0,83343(6)	0,20093(5)	0,36144(4)	65(2)
Te5	2i	0,71140(6)	0,12058(5)	0,02217(4)	59(2)
O1	2i	0,3067(7)	0,2288(6)	0,7784(5)	108(9)
O2	2i	0,5220(7)	0,3258(6)	0,9848(5)	93(9)
O3	2i	0,2264(7)	0,5162(6)	0,1864(5)	84(9)
O4	2i	0,3175(7)	0,7456(6)	0,2876(5)	83(8)
O5	2i	0,6615(7)	0,4953(6)	0,3831(5)	99(9)
O6	2i	0,0644(7)	0,2693(6)	0,2806(5)	131(9)
O7	2i	0,3508(7)	0,9932(6)	0,1173(5)	108(9)
O8	2i	0,0288(7)	0,3504(6)	0,5679(5)	105(9)
O9	2i	0,4552(7)	0,1846(6)	0,5195(5)	100(9)
O10	2i	0,1439(7)	0,5041(6)	0,9083(5)	115(9)
O11	2i	0,0474(7)	0,8298(6)	0,0529(5)	107(9)
O12	2i	0,6439(7)	0,2802(6)	0,2315(5)	111(9)
O13	2i	0,0813(8)	0,0128(6)	0,6926(5)	186(11)

^{a)} definiert als Temperaturfaktor der Form:

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^*b^*\cos\gamma + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta + 2U_{23}bcb^*c^*\cos\alpha]$$

Tabelle 3.4.3.c: Motive der gegenseitigen Zuordnung für Sc₂Te₅O₁₃

	Sc1	Sc2	Te1	Te2	Te3	Te4	Te5	CN
O1	1/1	1/1	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	3
O2	1/1	0/0	0/0	0+1/0+1	0/0	0/0	1/1	2+1
O3	1/1	1/1	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	3
O4	1/1	1/1	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	3
O5	1/1	0/0	0/0	0/0	1/1	0+1/0+1	0/0	2+1
O6	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	1/1	0/0	2
O7	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	1/1	2
O8	0/0	1/1	0/0	0/0	1+1/1+1	0/0	0/0	2+1
O9	0/0	0/0	1/1	0/0	1/1	0/0	0/0	2
O10	1/1	0/0	0/0	1+1/1+1	0/0	0/0	0/0	2+1
O11	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	1+1/1+1	2+1
O12	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0+1/0+1	2+1
O13	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	2
CN	7	6	4	3+2	3+1	3+1	3+2	

Tabelle 3.4.3.d: Atomlagen und Koeffizienten der isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} in pm^2) für $Y_2Te_5O_{13}$

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Y1	2i	0,44621(7)	0,47349(6)	0,82091(4)	88(1)
Y2	2i	0,00193(7)	0,26245(6)	0,76091(4)	92(1)
Te1	2i	0,43645(5)	0,90372(4)	0,30201(3)	101(1)
Te2	2i	0,12096(5)	0,34748(4)	0,11211(3)	92(1)
Te3	2i	0,27676(5)	0,39104(4)	0,48540(3)	97(1)
Te4	2i	0,84351(5)	0,19457(4)	0,36324(3)	101(1)
Te5	2i	0,70936(5)	0,12031(4)	0,02430(3)	91(1)
O1	2i	0,3308(5)	0,2213(4)	0,7783(3)	126(7)
O2	2i	0,5369(5)	0,3274(4)	0,0024(3)	128(7)
O3	2i	0,2359(5)	0,4929(4)	0,1878(3)	118(7)
O4	2i	0,3131(5)	0,7375(4)	0,2875(3)	126(8)
O5	2i	0,6619(5)	0,4889(4)	0,3843(3)	143(8)
O6	2i	0,0639(5)	0,2638(4)	0,2797(3)	164(8)
O7	2i	0,3451(5)	0,9848(4)	0,1249(3)	134(7)
O8	2i	0,0485(5)	0,3483(4)	0,5638(3)	158(8)
O9	2i	0,4620(5)	0,1921(4)	0,5200(3)	159(8)
O10	2i	0,1213(5)	0,4927(4)	0,8909(3)	146(8)
O11	2i	0,0604(5)	0,8217(4)	0,0369(3)	141(8)
O12	2i	0,6700(5)	0,2573(4)	0,2325(3)	167(8)
O13	2i	0,0631(5)	0,0166(4)	0,6865(3)	241(9)

^{a)} definiert als Temperaturfaktor der Form:

$$U_{eq} = \frac{1}{3}[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^*b^*\cos\gamma + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta + 2U_{23}bcb^*c^*\cos\alpha]$$

Tabelle 3.4.3.e: Motive der gegenseitigen Zuordnung für $Y_2Te_5O_{13}$

	Y1	Y2	Te1	Te2	Te3	Te4	Te5	CN
O1	1/1	1/1	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	3
O2	2/2	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	3
O3	1/1	1/1	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	3
O4	1/1	1/1	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	3
O5	1/1	0/0	0/0	0/0	1/1	0+1/0+1	0/0	2+1
O6	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	1/1	0/0	2
O7	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	1/1	2
O8	0/0	1/1	0/0	0/0	1+1/1+1	0/0	0/0	2+1
O9	0/0	0/0	1/1	0/0	1/1	0/0	0/0	2
O10	1/1	1/1	0/0	1+1/1+1	0/0	0/0	0/0	3+1
O11	0/0	1/1	0/0	0+1/0+1	0/0	0/0	1/1	2+1
O12	1/1	0/0	0/0	0/0	0/0	1/1	0+1/0+1	2+1
O13	0/0	1/1	0/0	0/0	0/0	1/1	0/0	2
CN	8	7	4	3+2	3+1	3+1	3+1	

Tabelle 3.4.3.f: Ausgewählte interatomare Abstände (*d*/pm) in Sc₂Te₅O₁₃ und Y₂Te₅O₁₃, Sekundärkontakte sind kursiv hervorgehoben

M ₂ Te ₅ O ₁₃	Sc	Y		Sc	Y
M1 – O2	209,5	230,4	Te2 – O3	186,8	186,4
– O10	214,0	230,3	– O10	190,7	188,2
– O5	216,6	232,6	– O6	203,8	196,1
– O12	217,7	232,3	– <i>O10'</i>	<i>232,1</i>	<i>263,4</i>
– O3	222,1	229,9	– O2	270,2	–
– O4	223,4	239,0	– <i>O11</i>	–	<i>272,9</i>
– O1	244,3	255,9	Te3 – O5	188,0	186,9
– O2'	–	258,7	– O8	188,6	186,7
M2 – O13	203,1	220,3	– O9	191,2	190,4
– O4	208,5	227,6	– <i>O8'</i>	<i>255,7</i>	<i>281,1</i>
– O1	208,7	223,9	Te4 – O13	186,7	184,3
– O8	210,6	223,5	– O12	187,3	186,5
– O11	211,0	230,0	– O6	191,0	194,7
– O3	224,9	237,0	– <i>O5</i>	<i>247,7</i>	<i>253,4</i>
– O10	–	275,5	Te5 – O11	187,2	187,6
Te1 – O1	186,7	186,6	– O2	189,1	189,5
– O4	188,1	186,3	– O7	191,9	193,6
– O7	206,0	206,3	– <i>O12</i>	<i>258,6</i>	<i>248,5</i>
– O9	208,4	212,5			

Tabelle 3.4.3.g: Ausgewählte Winkel (∠/grad) in Sc₂Te₅O₁₃ und Y₂Te₅O₁₃, Sekundärkontakte sind kursiv hervorgehoben

M ₂ Te ₅ O ₁₃	Sc	Y		Sc	Y
O1 – Te1 – O4	87,7	90,3	O3 – Te2 – O6	88,5	89,9
O1 – Te1 – O7	89,2	87,6	O3 – Te2 – O10	93,4	89,4
O1 – Te1 – O9	90,8	89,9	O6 – Te2 – O10	91,3	95,2
O4 – Te1 – O7	87,6	89,3	<i>O10'</i> – Te2 – O10	<i>75,8</i>	<i>73,4</i>
O4 – Te1 – O9	88,4	90,0	<i>O10'</i> – Te2 – O3	<i>90,6</i>	<i>92,1</i>
O7 – Te1 – O9	176,0	176,9	<i>O10'</i> – Te2 – O6	<i>167,0</i>	<i>168,4</i>
O5 – Te3 – O8	96,4	97,8	<i>O2</i> – Te2 – <i>O10'</i>	<i>64,2</i>	–
O5 – Te3 – O9	97,8	98,0	<i>O2</i> – Te2 – O3	<i>79,6</i>	–
O8 – Te3 – O9	95,4	98,5	<i>O2</i> – Te2 – O6	<i>128,3</i>	–
<i>O8'</i> – Te3 – O8	<i>79,3</i>	<i>72,3</i>	<i>O2</i> – Te2 – O10	<i>139,1</i>	–
<i>O8'</i> – Te3 – O5	<i>88,4</i>	<i>88,4</i>	<i>O11</i> – Te2 – <i>O10'</i>	–	76,9
<i>O8'</i> – Te3 – O9	<i>170,2</i>	<i>169,5</i>	<i>O11</i> – Te2 – O10	–	84,6
			<i>O11</i> – Te2 – O6	–	100,5
			<i>O11</i> – Te2 – O3	–	168,6

Tabelle 3.4.3.g: Ausgewählte Winkel (\angle /grad) in $Sc_2Te_5O_{13}$ und $Y_2Te_5O_{13}$, Sekundärkontakte sind kursiv hervorgehoben (*Fortsetzung*)

$M_2Te_5O_{13}$	Sc	Y		Sc	Y
O6 – Te4 – O13	96,9	94,8	O2 – Te5 – O11	96,3	94,7
O6 – Te4 – O12	7,0	95,6	O2 – Te5 – O7	97,2	99,9
O12 – Te4 – O13	95,5	96,0	O7 – Te5 – O11	98,5	99,4
<i>O5 – Te4 – O12</i>	<i>69,3</i>	<i>69,7</i>	<i>O12 – Te5 – O2</i>	<i>72,9</i>	<i>73,2</i>
<i>O5 – Te4 – O6</i>	<i>85,2</i>	<i>87,5</i>	<i>O12 – Te5 – O11</i>	<i>102,5</i>	<i>97,5</i>
<i>O5 – Te4 – O13</i>	<i>164,8</i>	<i>165,7</i>	<i>O12 – Te5 – O11'</i>	<i>110,0</i>	<i>97,5</i>
			<i>O12 – Te5 – O7</i>	<i>157,8</i>	<i>162,3</i>
Te1 – O9 – Te3	125,8	128,4	<i>O11' – Te5 – O11</i>	<i>74,4</i>	–
Te1 – O7 – Te5	130,9	133,5	<i>O11' – Te5 – O7</i>	<i>82,7</i>	–
Te2 – O6 – Te4	136,8	136,1	<i>O11' – Te5 – O2</i>	<i>170,6</i>	–

3.5 Vergleich der Formeltypen $M_2Te_3O_9$, $M_2Te_4O_{11}$ und $M_2Te_5O_{13}$

3.5.1 Sekundäre Tellur(IV)-Sauerstoff-Wechselwirkungen

Das Auftreten von sekundären $Te^{4+}\cdots O^{2-}$ -Wechselwirkungen zwischen benachbarten Oxotellurat(IV)-Anionen ist ein charakteristisches Merkmal der Kristallstrukturen aller bekannten ternären Seltenerdmetall(III)-Oxotellurate(IV), wie auch zum Teil in ihren anionischen Derivaten (vgl. Kap. 6) oder in gemischtvalenten Oxotelluraten(IV,VI) (vgl. Kap. 4). Auch in einigen Oxotellurat(IV)-Verbindungen unter Beteiligung anderer Metall-Kationen wurden sekundäre $Te^{4+}\cdots O^{2-}$ -Kontakte beschrieben, wie beispielsweise in $NaFe[TeO_3]_2$ mit $d(Te\cdots O) = 255 - 270$ pm [94] oder in $GeTe_2O_6$ mit $d(Te\cdots O) = 285 - 288$ pm [95]. Bislang wurden sie nur an Te^{4+} -Kationen beobachtet, die Teil einer ψ^1 -tetraedrischen $[TeO_3]^{2-}$ -Einheit sind. Tellur(IV)-Kationen in trigonal- ψ^1 -biypramidalen $[TeO_4]^{4-}$ -Anionen hingegen, wie zum Beispiel im Formeltyp $M_2Te_5O_{13}$ (vgl. Kap. 3.4), betätigen *keine* sekundären Kontakte zu Sauerstoffatomen benachbarter Oxotellurat(IV)-Einheiten. Während die koordinative Wirksamkeit der drei kovalent gebundenen Sauerstoffatome innerhalb von $[TeO_3]^{2-}$ -Komplexanionen mit einer durchschnittlichen Te–O-Bindungslänge von rund 190 pm außer Frage steht, kann der Wirkungsgrad der sekundären $Te^{4+}\cdots O^{2-}$ -Kontakte rechnerisch nicht genau bestimmt, sondern nur abgeschätzt werden. Die kürzesten sekundären $Te^{4+}\cdots O^{2-}$ -Kontakte liegen bei knapp über 230 pm (zum Beispiel: $d(Te2\cdots O1) = 231$ pm in $Lu_2Te_4O_{11}$ oder $d(Te3\cdots O4) = 232$ pm in $Dy_2Te_3O_9$), während die längsten in den hier vorgestellten Kristallstrukturen als koordinativ wirksam betrachteten bereits Werte über 280 pm erreichen, wie zum Beispiel $d(Te3\cdots O8') = 281$ pm in $Y_2Te_5O_{13}$ oder $d(Te5\cdots O27) = 285$ pm in $Nd_2Te_3O_9$. Gerade in der letztgenannten Verbindung kann durch die 12 Tellur- und 36 Sauerstofflagen eine große Anzahl verschiedener $Te^{4+}\cdots O^{2-}$ -Sekundärkontakte bis hin zu theoretisch 320 pm beobachtet werden. Mit Hilfe der zwei nachfolgend vorgestellten Konzepte ist ein erster Versuch zur qualitativen Bewertung der tatsächlichen Wirksamkeit vor allem im Hinblick auf die weit entfernten sekundären $Te^{4+}\cdots O^{2-}$ -Kontakte vorgenommen worden. Zum einen wird das *Bond-Valence*-Konzept [96-104] (einer Weiterentwicklung des *Bond-Strength/Bond-Length*-Konzepts nach PAULING [105, 106]), das auf Zusammenhängen der Bindungslängen und Ladungen von je zwei bestimmten Atomsorten basiert und auf empirisch ermittelte Daten zurückgreift, genutzt. Mit dessen Hilfe kann etwa auch die Ladung eines Zentralteilchens innerhalb seiner Koordinationssphäre bestimmt werden. Je kürzer der Abstand zwischen dem zentralen Teilchen und eines seiner Bindungspartner dabei ist (*Bond-Length*), desto mehr trägt

dieser zur Ladung des zentralen Teilchens bei (*Bond-Strength*). Aus der Summe aller beteiligten Atome in der Koordinationssphäre ergibt sich so die Gesamtladung des Zentralteilchens. Dabei muss zum Teil relativ großzügig auf- oder abgerundet werden [104], da sich für Te^{4+} beispielsweise eine Summe von $\sum_{BV} = 3,7$ oder $4,3$ ergeben kann, die beide einer Ladung von $+4$ entsprechen. Das *Bond-Valence*-Konzept ist unabhängig von den Ionenradien und nicht explizit auf den kristallinen Zustand beschränkt. Für die nachfolgend vorgestellten *Bond-Valence*-Ladungsbilanzen wurden die aktuellen empirischen Werte von BRESE & O'KEEFFE [99] verwendet. Die andere Möglichkeit ist das *ECoN*-Konzept (nach HOPPE: *ECoN* \equiv Effective Coordination Number [91-93], vgl. auch Kap. 3.4.2), mit dessen Hilfe unter Einbeziehung von kristallographischen Daten (Gitterparameter und Atomlagen) sowie in Abhängigkeit der gewählten Ionenradien ebenfalls die Anzahl der Liganden eines Koordinationspolyeders ermittelt werden kann. Für jedes zentrale Teilchen ergibt sich hierbei ein *ECoN*-Wert aus der Summe der einzelnen δ -*ECoN*-Werte der Liganden. Je näher aneinander die Teilchen dabei liegen, desto größer ist der entsprechende δ -*ECoN*-Wert. Für Informationen zu den genauen mathematischen Hintergründen der Berechnungen sei auf die angegebene Literatur zu beiden Konzepten verwiesen.

Als erstes Beispiel soll $Y_2Te_4O_{11}$ (vgl. Kap. 3.3) mit Hilfe beider Konzepte näher betrachtet werden, da hier lediglich zwei kristallographisch unabhängige Te^{4+} -Kationen auftreten, die beide jeweils nur einen sekundären $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Kontakt aufweisen. Hier tritt mit $d(Te2 \cdots O1) = 235,3$ pm ein sehr kurzer Sekundärkontakt und mit $d(Te1 \cdots O4) = 261,0$ pm einer in mittlerer Entfernung auf (vgl. Tab. 3.3.3.d).

Tabelle 3.5.1.a: Ladungsanteile (*Bond-Valence*) und *ECoN*-Werte für $(Te1)^{4+}$ und $(Te2)^{4+}$ in $Y_2Te_4O_{11}$

	<i>d</i> /pm	Ladungsbilanz		<i>ECoN</i>		<i>d</i> /pm	Ladungsbilanz		<i>ECoN</i>
Te1–O3	186,3	1,36	1,36	1,048	Te2–O5	183,2	1,48	1,48	1,243
–O2	187,7	1,31	1,31	1,004	–O4	190,0	1,23	1,23	1,026
–O1	189,5	1,25	1,25	0,948	–O6	200,3	0,93	0,93	0,713
–O4	261,0		0,18	0,002	–O1	235,3		0,36	0,081
	Σ	3,92	4,10	3,002		Σ	3,64	4,00	3,063

Als effektive Koordinationszahl (*ECoN*) ergibt sich für beide Tellur(IV)-Kationen in $Y_2Te_4O_{11}$ jeweils $CN = 3$. Die deutlich kleineren δ -*ECoN*-Werte der sekundären Kontakte ($d(Te2 \cdots O1) = 235,3$ pm, δ -*ECoN*: 0,081 und $d(Te1 \cdots O4) = 261,0$ pm, δ -*ECoN*: 0,002) würden also auch bei ihrer Nichtberücksichtigung an der effektiven Koordinationszahl nichts ändern, denn für $(Te1)^{4+}$ wäre dann $ECoN = 3,002$ und für $(Te2)^{4+}$ $ECoN = 2,982$. Betrachtet man für $(Te1)^{4+}$ die Ladungsbilanzen nach dem *Bond-Valence*-Konzept, so liegt die ermittelte Ladung unter Berücksichtigung des

(Te1)⁴⁺⋯(O4)²⁻-Sekundärkontakts um 0,1 höher als die tatsächliche Ladung bzw. um 0,08 niedriger ohne diesen sekundären Kontakt. Bei (Te2)⁴⁺ ergibt sich gerundet ohne den (Te2)⁴⁺⋯(O1)²⁻-Kontakt ($\sum_{BV} = 3,64$) zwar ebenfalls eine Ladung von +4, jedoch führt hier die Einbeziehung des kurzen Sekundärkontakts mit $\sum_{BV} = 4,00$ zu einem wesentlich besseren Ergebnis.

In den isopuntalen Verbindungen Sc₂Te₅O₁₃ und Y₂Te₅O₁₃ (vgl. Kap. 3.4) nimmt jeweils der sekundäre Te3⋯O8'-Kontakt eine entscheidende strukturtragende Funktion ein, da er das einzige Bindeglied in Richtung der kristallographischen *c*-Achse in diesen Kristallstrukturen darstellt. In Sc₂Te₅O₁₃ zählt er mit $d(\text{Te3}\cdots\text{O8}') = 255,7$ pm zu den Sekundärkontakten in mittlerer Entfernung, während er in Y₂Te₅O₁₃ mit $d(\text{Te3}\cdots\text{O8}') = 281,1$ pm bereits als weit entfernten zu wichten ist (vgl. Tab. 3.4.3.e)

Tabelle 3.5.1.b: Ladungsanteile (*Bond-Valence*) und *ECoN*-Werte für (Te3)⁴⁺ in Sc₂Te₅O₁₃ (*links*) und Y₂Te₅O₁₃ (*rechts*)

M = Sc	<i>d</i> /pm	Ladungsbilanz		<i>ECoN</i>	M = Y	<i>d</i> /pm	Ladungsbilanz		<i>ECoN</i>
Te3–O5	188,0	1,30	1,30	1,044	Te3–O5	186,9	1,34	1,34	1,032
–O8	188,6	1,28	1,28	1,023	–O8	186,7	1,35	1,35	1,038
–O9	191,2	1,19	1,19	0,941	–O9	190,4	1,22	1,22	0,922
–O8'	255,7		0,21	0,006	–O8'	281,1		0,11	0,000
	Σ	3,77	3,98	3,014		Σ	3,91	4,02	2,992

In beiden Kristallstrukturen ändert sich aber auch hier der *ECoN*-Wert unter Nichtberücksichtigung des Te3⋯O8'-Sekundärkontakts praktisch nicht (jeweils CN = 3), in Y₂Te₅O₁₃ ist sogar keinerlei Beteiligung von O8' an der Koordinationssphäre von (Te3)⁴⁺ ($\delta\text{-ECoN}$: 0,000) mehr ersichtlich. Die Einbeziehung dieses Sekundärkontakts führt bei Sc₂Te₅O₁₃ mit $\sum_{BV} = 3,98$ wiederum zu einem besseren Ergebnis als die reine Berücksichtigung der primären Koordinationssphäre ($\sum_{BV} = 3,77$). Selbst in Y₂Te₅O₁₃ trägt O8' trotz des großen Abstandes von 281,1 pm offensichtlich noch zur Ladung von (Te3)⁴⁺ merklich bei, denn auch hier ergibt sich mit $\sum_{BV} = 4,02$ ein verbesserter Wert im Vergleich zum alleinigen Beitrag der drei primär gebundenen Sauerstoffatome ($\sum_{BV} = 3,91$). Abseits dieser zwei Beispiele können in den übrigen Formeltypen und Verbindungen ganz ähnliche Werte beobachtet werden. Während der *ECoN*-Wert die primären Koordinationssphären der Te⁴⁺-Kationen innerhalb der Komplexanionen aus den drei kovalent gebundenen Sauerstoffatomen wiedergibt, können über das *Bond-Valence*-Konzept tatsächlich Beiträge der sekundären Te⁴⁺⋯O²⁻-Kontakte sichtbar gemacht werden. Offensichtlich bestehen also ionische Wechselwirkungen zwischen einzelnen Oxotellurat(IV)-Einheiten, die bis in Bereiche von über 280 pm wirksam sind. Gerade in den Kristallstrukturen des Formeltyps M₂Te₅O₁₃ könnte die

dreidimensionale Struktur ohne diese Wechselwirkungen nicht mehr aufrecht erhalten werden.

Auch in den Strukturen der anderen Formeltypen sind lange Sekundärkontakte zu beobachten. Zwar haben sie dort keine essentielle strukturtragende Funktion, jedoch lassen sich über diese Sekundärkontakte auch dort verschiedendimensionale Oxotellurat(IV)-Teilstrukturen konstruieren, die in ihrer jeweiligen Ausprägung das entsprechende $M_2O_3:TeO_2$ -Verhältnis des entsprechenden Formeltyps gut widerspiegeln (vgl. Kap. 3.5.2).

3.5.2 Strukturvergleiche

Der jeweils zusätzliche Einbau eines TeO_2 -Äquivalents ausgehend von der Zusammensetzung $M_2Te_3O_9$ über $M_2Te_4O_{11}$ bis hin zu $M_2Te_5O_{13}$ bildet sich in den Kristallstrukturen der einzelnen Formeltypen auf gut nachvollziehbare Weise ab. Während in den drei Strukturtypen von $M_2Te_3O_9$ -Vertreter die Seltenerdmetall(III)-Sauerstoff-Teilstruktur in Form mächtiger, mit stark gewellten Profilen in den Raum ausgreifenden $\infty^2 \{[M_8O_{35}]^{46-}\}$ - (*A-Typ*), $\infty^2 \{[M_4O_{17}]^{22-}\}$ - (*B-Typ*) und $\infty^2 \{[M_6O_{26}]^{34-}\}$ -Schichten (*C-Typ*) als dominierendes Strukturmerkmal in Erscheinung tritt, hat sie im Formeltyp $M_2Te_4O_{11}$ zwar nach wie vor einen zweidimensionalen Charakter, jedoch ist sie mit den deutlich flacheren und nur leicht gewellten $\infty^2 \{[M_2O_{10}]^{14-}\}$ -Schichten weniger stark ausgeprägt. Im Formeltyp $M_2Te_5O_{13}$ mit $M = Y, Dy - Lu$ liegen nur noch eindimensionale $\infty^1 \{[M_4O_{20}]^{28-}\}$ -Doppelketten vor und in $Sc_2Te_5O_{13}$ sind diese sogar in zwei noch geringer kondensierte $\infty^1 \{[Sc_2O_{10}]^{14-}\}$ -Einfachketten separiert. Die Reduzierung von $\infty^2 \{[M_2O_{10}]^{14-}\}$ -Schichten im Formeltyp $M_2Te_4O_{11}$ zu Doppel- oder Einfachketten im Formeltyp $M_2Te_5O_{13}$ kann dabei als eine Art Auftrennung der Schichten durch Oxotellurat(IV)-Einheiten im Sinne einer "chemischen Schere", bedingt durch den Einbau eines zusätzlichen TeO_2 -Äquivalents, gedeutet werden. Im Gegensatz dazu gewinnt die Oxotellurat(IV)-Teilstruktur durch immer höher dimensionale Vernetzung über die sekundären $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Wechselwirkungen mit steigendem Tellurdioxid-Gehalt der Verbindungen sehr an Bedeutung. Im Formeltyp $M_2Te_3O_9$ sind unter Berücksichtigung sekundärer $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Kontakte bis 286 pm im *A-* und *B-Typ* eindimensionale Stränge aus $[TeO_3]^{2-}$ -Anionen enthalten, die zwischen den oben genannten Schichten verlaufen. Im *C-Typ* bilden die Oxotellurat(IV)-Einheiten mit $d(Te \cdots O) = 237 - 271$ pm zwar ebenfalls Stränge, zusätzlich treten dort aber noch drei weitere sekundäre $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Kontakte auf, die über 10 pm weiter entfernt sind ($d'(Te \cdots O) = 282 - 285$ pm) als die übrigen. Berücksichtigt man letztere in Analogie zum *A-* und *B-Typ*, so entsteht im *C-Typ* bereits eine zweidimensionale Oxotellurat(IV)-Teilstruktur. Im Formeltyp $M_2Te_4O_{11}$ ist in allen Isotypen durch die

Sekundärkontakte eine zweidimensionale Teilstruktur gemäß $\infty^2 \{[\text{Te}_4\text{O}_{11}]^{6-}\}$ ausgebildet. Durch die darin enthaltenen Oxoditellurat(IV)-Anionen $[(\text{Te}_2)_2\text{O}_5]^{2-}$ tritt hier erstmalig auch eine echte Kondensation innerhalb der Oxotellurat(IV)-Teilstruktur auf. In den Strukturen des Formeltyps $\text{M}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ schreitet die Kondensation weiter fort, da sie neben einem Oxoditellurat(IV)-Anion $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ auch noch ein Oxotritellurat(IV)-Anion $[\text{Te}_3\text{O}_8]^{4-}$ enthalten und reine ψ^1 -tetraedrische $[\text{TeO}_3]^{2-}$ -Einheiten hier überhaupt nicht mehr auftreten. Die $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ - und $[\text{Te}_3\text{O}_8]^{4-}$ -Anionen unterhalten jedoch ebenfalls noch $\text{Te}^{4+} \cdots \text{O}^{2-}$ -Sekundärkontakte, die nun zu einer dreidimensionalen Vernetzung der Oxotellurat(IV)-Teilstruktur führen. Gerade für den Formeltyp $\text{M}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ sind diese von existenzieller Bedeutung, da die Verknüpfung zur Gesamtstruktur in Richtung $[001]$ allein über die sekundären $\text{Te}_3 \cdots \text{O}_8'$ -Kontakte erfolgt. Bemerkenswert ist hierbei, dass dieser Sekundärkontakt in den Lanthanoid(III)-Vertretern sowie der vollständig isotypen Yttriumverbindung mit $d(\text{Te}_3 \cdots \text{O}_8') = 274$ pm für $\text{Lu}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ bis 283 pm für $\text{Dy}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ [57] jeweils der längste aller Sekundärkontakte überhaupt ist, während er im isopuntalen $\text{Sc}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ mit 256 pm deutlich kürzer ausfällt und hier nun der in den übrigen Repräsentanten nicht vorhandene $\text{Te}_2 \cdots \text{O}_3$ -Kontakt mit 270 pm als längster in Erscheinung tritt.

3.5.3 Vergleich mit ternären Seltenerdmetall(III)-Oxoselenaten(IV)

Der Blick auf die homologen Dreikomponentensysteme Seltenerdmetall–Selen–Sauerstoff zeigt, dass dort zahlreiche Seltenerdmetall(III)-Oxoselenate(IV) mit analogen allgemeinen Zusammensetzungen $(\text{M}_2\text{O}_3)(\text{SeO}_2)_n$ in meist einkristalliner Form synthetisiert und charakterisiert wurden, darunter die Formeltypen M_2SeO_5 [107], $\text{M}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ [108], $\text{M}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ [64, 67-74], $\text{M}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$ [107, 109] und $\text{M}_2\text{Se}_5\text{O}_{13}$ [110]. Bemerkenswert ist hierbei auch die zum Teil enorme strukturelle Vielfalt innerhalb eines Formeltyps, wie beispielsweise für $\text{M}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Lu}$) [64, 67-74] mit bislang fünf bekannten Modifikationen ($\text{Sc}_2\text{Se}_3\text{O}_9$: hexagonal, $P6_3/mmc$ [71], $\text{La}_2\text{Se}_3\text{O}_9$: orthorhombisch, $Pnma$ [67, 68], $\text{Nd}_2\text{Se}_3\text{O}_9$: monoklin, $P2_1/c$ [64], $\text{Sm}_2\text{Se}_3\text{O}_9$: triklin, $P\bar{1}$ [73] und $\text{Er}_2\text{Se}_3\text{O}_9$: triklin, $P\bar{1}$ [69]). Betrachtet man dabei die Selen–Sauerstoff-Teilstruktur, so ergibt sich dort stets das gleiche monotone Bild von isoliert vorliegenden, ψ^1 -tetraedrischen $[\text{SeO}_3]^{2-}$ -Anionen mit ebenfalls einem stereochemisch aktiven, *nicht*-bindenden Elektronenpaar. Lediglich $\text{Sm}_2\text{Se}_5\text{O}_{13}$ ($\equiv \text{Sm}_2[\text{SeO}_3][\text{Se}_2\text{O}_5]_2$) [110] als bislang einziger Vertreter dieses Formeltyps bildet mit Oxodiselenat(IV)-Einheiten $[\text{Se}_2\text{O}_5]^{2-}$ eine Ausnahme von dieser Regel. In den formelgleichen, jedoch *nicht* isotypen Seltenerdmetall(III)-Oxotelluraten(IV) $\text{M}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ ($\equiv \text{M}_2[\text{Te}_3\text{O}_8][\text{Te}_2\text{O}_5]$) treten zwar auch Oxoditellurat(IV)-Anionen $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ auf, aber keine diskreten ψ^1 -tetraedrischen $[\text{TeO}_3]^{2-}$ -Einheiten. In diesem

Formeltyp liegt eine noch stärkere Kondensation der Tellur–Sauerstoff-Teilstruktur vor, denn dort sind eine trigonale ψ^1 -Bipyramide der Form $[TeO_4]^{4-}$ und zwei ψ^1 -Tetraeder ($[TeO_3]^{2-}$) über gemeinsame kovalent gebundene Sauerstoffatome zu einem Oxotritellurat(IV)-Anion $[Te_3O_8]^{4-}$ aggregiert. Bedingt durch die starken sekundären $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Wechselwirkungen können bei den Oxotelluraten(IV) im Fall der ψ^1 -tetraedrischen $[TeO_3]^{2-}$ -Einheiten (CN = 3) mit CN = 3+1, 3+2 und sogar 3+3 auch höhere Koordinationszahlen für die Te^{4+} -Kationen beobachtet werden. Dieses Phänomen ist bei den Oxoselenaten(IV) bislang gänzlich unbekannt. Darüber hinaus liegen die Oxotellurat(IV)-Anionen unabhängig von ihrem Kondensationsgrad im Gegensatz zu den Oxoselenaten(IV) praktisch niemals vollends isoliert voneinander vor, sondern treten stets mehr oder weniger zusammengeballt in den Kristallstrukturen der ternären Seltenerdmetall(III)-Oxotellurate(IV) auf, was eben als eine Folge der starken sekundären $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Wechselwirkungen gedeutet werden kann. Die einzelnen Oxotellurat(IV)-Einheiten schließen sich dabei zu Dimeren, Ketten, Schichten oder Netzwerken zusammen. Da diese Merkmale in den Strukturen der ternären Seltenerdmetall(III)-Oxoselenate(IV) gänzlich fehlen, konnte bislang auch keinerlei Isotypie mit den entsprechenden Oxotelluraten(IV) beobachtet werden. Auf dem Gebiet der chloridischen Derivate bilden die quaternären Verbindungen $MCl[SeO_3]$ (M = Sm – Lu) im *B-Typ* [111-114] und $HoCl[TeO_3]$ [115] (beide orthorhombisch, *Pnma*) sowie die Cer(IV)-Verbindungen $Ce[SeO_3]_2$ [116] und $Ce[TeO_3]_2$ [117, 118] (beide monoklin, *P2₁/n*) zwei der sehr wenigen Beispiele, wo überhaupt isotype Kristallstrukturen auftreten.

3.5.4 Madelung-Anteile der Gitterenergien für $Dy_2Te_3O_9$, $Dy_2Te_4O_{11}$ und $Dy_2Te_5O_{13}$

Vertreter mit Dysprosium konnten bislang als einzige in allen drei hier vorgestellten Formeltypen dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Die Verbindungen $Dy_2Te_3O_9$ [46, 47], $Dy_2Te_4O_{11}$ [56] und $Dy_2Te_5O_{13}$ [57] sollen daher anhand ihrer jeweiligen *Madelung*-Anteile der Gitterenergie (nach HOPPE: MAPLE \equiv Madelung Part of the Lattice Energy [91, 119-125]) näher betrachtet werden. Der Vergleich des *Madelung*-Anteils der Gitterenergie von $Dy_2Te_3O_9$ (50894 kJ/mol) mit der Summe der Werte der formal zu Grunde liegenden binären Oxide Dy_2O_3 und TeO_2 zeigt, dass die Bildung der ternären Verbindung MAPLE-*endotharm* (nach BRONGER *et al.* [126, 127]) verläuft. Wählt man als Edukte den thermodynamisch stabilen *C-Typ* von Dy_2O_3 ($d(Dy-O) = 228 - 234$ pm, CN = 6) [128, 129] und α - TeO_2 ($d(Te-O) = 190$ pm und 209 pm, je $2\times$) [130], so ergibt sich gemäß 15199 kJ/mol + 3×12403 kJ/mol = 52408 kJ/mol eine Summe, die um 1514 kJ/mol ($\equiv 3,0$ %) größer ausfällt als der reale

MAPLE-Wert der Gitterenergie von $\text{Dy}_2\text{Te}_3\text{O}_9$. Verwendet man für die Rechnung statt des *C-Typs* den *A-Typ* von Dy_2O_3 ($d(\text{Dy}-\text{O}) = 221 - 258$ pm, CN = 7) [131] mit einem etwas geringeren gitterenergetischen *Coulomb*-Anteil von 15102 kJ/mol sowie $3 \times \beta\text{-TeO}_2$ ($d(\text{Te}-\text{O}) = 188 - 220$ pm, CN = 4) [12] mit 12308 kJ/mol, so erhält man als Summe 52026 kJ/mol. Dieser Zahlenwert liegt nunmehr um 1132 kJ/mol ($\equiv 2,2$ %) höher als MAPLE($\text{Dy}_2\text{Te}_3\text{O}_9$), die Bildung der ternären Phase bleibt jedoch nach wie vor MAPLE-*endoth*erm. Für die um ein Äquivalent TeO_2 reichere Verbindung $\text{Dy}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ [56] wird ein MAPLE-Wert von 62759 kJ/mol berechnet. Hier ergibt sich aus den Summen der binären Oxide 64811 kJ/mol für MAPLE(*C*- Dy_2O_3) + $4 \times$ MAPLE(α - TeO_2) bzw. 64334 kJ/mol für MAPLE(*A*- Dy_2O_3) + $4 \times$ MAPLE(β - TeO_2), so dass die Summe im ersten Fall um 2052 kJ/mol ($\equiv 3,3$ %) und im zweiten Fall um 1575 kJ/mol ($\equiv 2,5$ %) größer ist als der berechnete Wert für $\text{Dy}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. Also verläuft auch dessen Bildung MAPLE-*endoth*erm. MAPLE-Rechnungen für das bislang tellurdioxidreichste Dysprosium(III)-Oxotellurat(IV) $\text{Dy}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ [57] ergeben einen *Coulomb*-Anteil der Gitterenergie von 76426 kJ/mol. Dieser Wert liegt zwar ebenfalls niedriger als die Summen der binären Oxide (77214 kJ/mol für MAPLE(*C*- Dy_2O_3) + $5 \times$ MAPLE(α - TeO_2) bzw. 76642 kJ/mol für MAPLE(*A*- Dy_2O_3) + $5 \times$ MAPLE(β - TeO_2)), die Zahlenwerte weichen hier jedoch nur noch um 788 kJ/mol ($\equiv 1,0$ %) bzw. 216 kJ/mol ($\equiv 0,3$ %) voneinander ab. Experimentell lässt sich allerdings das vermeintlich ungünstigste $\text{Dy}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ trotz der schlechteren Zahlenwerte deutlich einfacher gewinnen als $\text{Dy}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ und $\text{Dy}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$.