

4 Gemischtvalente Oxotellurate(IV,VI) der Seltenerdmetalle

4.1 Einführung

Auf dem Gebiet ternärer gemischtvalenter Oxotellurate(IV,VI) existieren insgesamt nur wenige strukturell gut charakterisierte und damit nachgewiesene Formeltypen, Verbindungen unter Beteiligung von Seltenerdmetallen sind bislang sogar gänzlich unbekannt. Mit dreiwertigen Kationen ist einzig das Bismut(III)-Oxotellurat(IV,VI) BiTeO_4 ($\equiv \text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$) [132] literaturbekannt, das ein $\text{Te}^{\text{IV}}:\text{Te}^{\text{VI}}$ -Verhältnis von 1 : 1 aufweist. Bei Verbindungen mit zweiwertigen Kationen konnten die Formeltypen $\text{M}^{\text{II}}\text{Te}_2\text{O}_6$ ($\text{M} = \text{Ba}$; $\text{Te}^{\text{IV}}:\text{Te}^{\text{VI}} = 1 : 1$) [14], $\text{M}^{\text{II}}\text{Te}_3\text{O}_8$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$; $\text{Te}^{\text{IV}}:\text{Te}^{\text{VI}} = 2 : 1$) [8, 9, 133, 134], $\text{M}^{\text{II}}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Hg}$; $\text{Te}^{\text{IV}}:\text{Te}^{\text{VI}} = 1 : 1$) [135, 136] und $\text{M}^{\text{II}}\text{TeO}_3$ ($\equiv \text{M}^{\text{II}}_3\text{Te}_3\text{O}_9$; $\text{M} = \text{Cd}$; $\text{Te}^{\text{IV}}:\text{Te}^{\text{VI}} = 2 : 1$) [136] anhand von Daten aus Röntgenstrukturanalysen mit Einkristallen verwirklicht werden. Die meisten Verbindungen sind jedoch mit einwertigen Kationen bekannt, wobei von den Alkalimetallen die Formeltypen $\text{M}^{\text{I}}\text{Te}_2\text{O}_6$ ($\equiv \text{M}^{\text{I}}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$; $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{Te}^{\text{IV}}:\text{Te}^{\text{VI}} = 1 : 3$) [137-140] und $\text{M}^{\text{I}}_4\text{Te}_8\text{O}_{29}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$; $\text{Te}^{\text{IV}}:\text{Te}^{\text{VI}} = 3 : 5$) [141] bestätigt sind. Bei den Übergangsmetallen konnten mit den Silber(I)-Oxotelluraten(IV,VI) $\text{Ag}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ [142] und dem trimorphen AgTeO_3 ($\equiv \text{Ag}_2\text{Te}_2\text{O}_6$) [142, 143] zwei Formeltypen aufgefunden werden. Vergleicht man die verschiedenen Verbindungen auf der Basis ihres $\text{Te}^{\text{IV}}:\text{Te}^{\text{VI}}$ -Verhältnisses miteinander, so fällt auf, dass im Fall der Verbindungen mit einwertigen Metallkationen neben einem ausgeglichenen Verhältnis (1 : 1) die Te^{VI} -Komponente überwiegt (1 : 3 bzw. 3 : 5), wohingegen sich bei den zweiwertigen Kationen der umgekehrte Trend zeigt. Hier tritt neben dem Verhältnis 1 : 1 die Te^{IV} -Spezies in zwei Formeltypen häufiger auf ($\text{Te}^{\text{IV}}:\text{Te}^{\text{VI}} = 2 : 1$). Bei Verbindungen mit dreiwertigen Kationen konnte mit $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$ [132] bislang nur ein ausgeglichenes Verhältnis der beiden Tellur-Kationen beobachtet werden. Die Verbindung $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$, mit einem sehr hohen $\text{Te}^{\text{IV}}:\text{Te}^{\text{VI}}$ -Verhältnis von 10 : 1, konnte nun als erst zweiter Formeltyp mit dreiwertigen Kationen und erstes gemischtvalentes Oxotellurat(IV,VI) der Lanthanoide überhaupt dargestellt werden. Durch die Gewinnung von Einkristallen war mit Hilfe der Daten aus der Röntgenstrukturanalyse eine vollständige strukturelle Charakterisierung möglich.

4.2 Das Holmium(III)-Oxotellurat(IV,VI) $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$

4.2.1 Darstellung

Einkristalle von $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$ entstanden durch Umsetzung von Holmiumsesquioxid Ho_2O_3 , Holmiumtrichlorid HoCl_3 und Tellurtrioxid TeO_3 im molaren Verhältnis von 4 : 1 : 12 in der Gegenwart von Caesiumchlorid CsCl als Flux in evakuierten Kieselglasampullen beim Versuch zur Darstellung eines Holmium(III)-Chlorid-Oxotellurats(VI) der hypothetischen Zusammensetzung $\text{Ho}_3\text{ClTe}_4\text{O}_{16}$. Die Reaktion erfolgte bei einer Temperatur von 800 °C (8 d), zwei daran anschließenden Temperaturplateaus bei 650 °C und 550 °C (jeweils 2 d) und abschließender rascher Abkühlung auf Raumtemperatur. Beim Aufbrechen der Kieselglasampulle machte sich sofort ein stechender Chlorgasgeruch bemerkbar, hervorgerufen durch die offensichtliche Oxidation von Cl^- -Anionen aus dem eingesetzten Flussmittel zu Cl_2 bei gleichzeitiger Reduktion eines Teils der Te^{VI} - zu Te^{IV} -Kationen. Das mehrphasige Reaktionsprodukt enthielt als Hauptbestandteil Kristalle des Holmium(III)-Oxotellurats(IV) $\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ [54, 56]. Als Nebenphase wurden plättchenförmige, honiggelbe und transparente Einkristalle erhalten, die sowohl luft- als auch hydrolysebeständig sind und anhand der Daten aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Tab. 4.2.3.a) zweifelsfrei als Kristalle von $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$ identifiziert werden konnten.

4.2.2 Strukturbeschreibung von $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$

Das gemischtvalente Holmium(III)-Oxotellurat(IV,VI) $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$ kristallisiert triklin ($a = 679,18(4)$, $b = 1371,65(8)$, $c = 1524,26(9)$ pm, $\alpha = 67,423(3)$, $\beta = 87,592(3)$, $\gamma = 83,514(3)^\circ$) in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tab. 4.2.3.a). Die Kristallstruktur enthält vier kristallographisch unterschiedliche Ho^{3+} -Kationen auf symmetriefreien allgemeinen Lagen $2i$ (Tab. 4.2.3.b). $(\text{Ho}1)^{3+}$ und $(\text{Ho}2)^{3+}$ werden jeweils von acht O^{2-} -Anionen mit Holmium-Sauerstoff-Abständen von $d(\text{Ho}1-\text{O}) = 226 - 260$ pm und $d(\text{Ho}2-\text{O}) = 226 - 270$ pm in Form verzerrter $[\text{HoO}_8]^{13-}$ -Trigondodekaeder umgeben, während $(\text{Ho}3)^{3+}$ und $(\text{Ho}4)^{3+}$ nur siebenfach von Sauerstoffatomen ($d(\text{Ho}3-\text{O}) = 223 - 240$ pm; $d(\text{Ho}4-\text{O}) = 224 - 239$ pm) in Gestalt von verzerrten pentagonalen Bipyramiden $[\text{HoO}_7]^{11-}$ koordiniert sind (Abb. 4.2.2.a). Die vier Holmium-Sauerstoff-Polyederarten bilden über gemeinsame Kanten zickzackförmige Ketten, die in Richtung der kristallographischen b -Axe verlaufen. Dabei wechseln sich innerhalb einer Kette jeweils die $[\text{HoO}_8]^{13-}$ -Trigondodekaeder und die pentagonalen $[\text{HoO}_7]^{11-}$ -Bipyramiden ab.

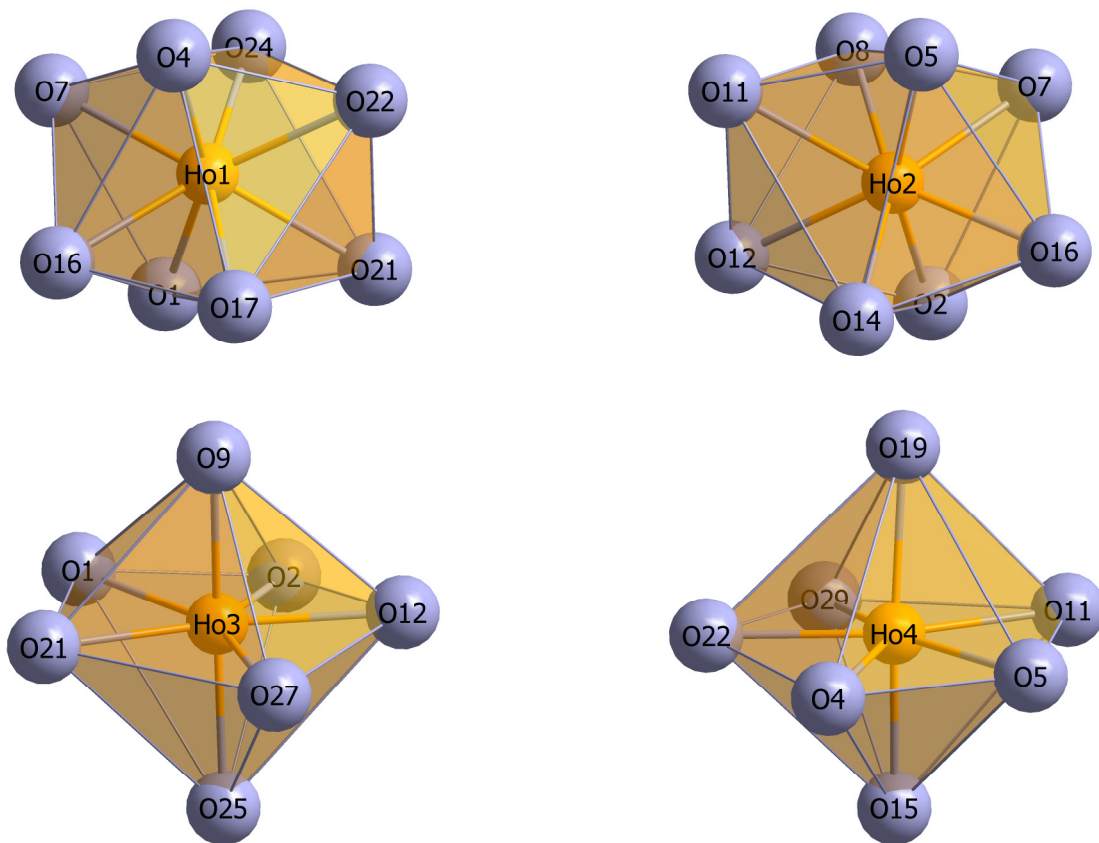


Abb. 4.2.2.a: Koordinationspolyeder der vier kristallographisch unabhängigen Ho^{3+} -Kationen in der Kristallstruktur von $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$.

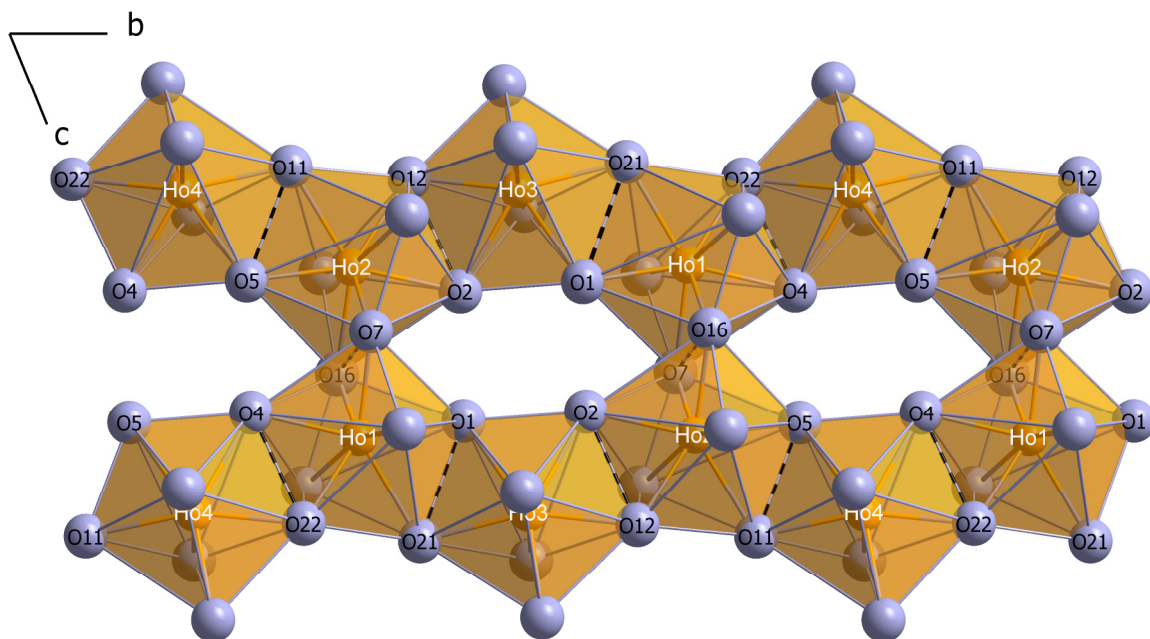


Abb. 4.2.2.b: Doppelketten aus kantenverknüpften Holmium-Sauerstoff-Polyedern entlang $[010]$ in der Kristallstruktur von $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$.

Das Kettenmotiv wiederholt sich nach vier Holmium–Sauerstoff-Polyedern, was der Anzahl der vier kristallographisch unabhängigen Ho^{3+} -Kationen entspricht und sich ebenfalls in der Länge des Gittervektors ($b = 1371,65(8)$ pm) widerspiegelt. Die Ketten sind weiterhin über eine zusätzliche Kantenverknüpfung ($\text{O}7 \cdots \text{O}16$) zwischen den $[(\text{Ho}1)\text{O}_8]^{13-}$ - und den $[(\text{Ho}2)\text{O}_8]^{11-}$ -Trigondodekaedern zu Doppelketten kondensiert, wobei diese Doppelketten offene Maschen mit einem Durchmesser von rund 380 pm aufweisen (Abb. 4.2.2.b und 4.2.2.g, *oben*).

Die Struktur enthält zwölf Tellur-Lagen, wobei die zwei kristallographisch unterschiedlichen Te^{6+} -Kationen als einzige mit einem Inversionszentrum (Lagesymmetrie: $\bar{1}$) zusammenfallen, denn sie besetzen die *Wyckoff*-Lagen 1a und 1c (Tab. 4.2.3.b). Die Tellur(VI)-Kationen ($\text{Te}1$) $^{6+}$ und ($\text{Te}2$) $^{6+}$ werden von sechs Sauerstoffatomen mit Tellur(VI)–Sauerstoff-Abständen von $d((\text{Te}1)\text{–O}) = 188 - 199$ pm und $d((\text{Te}2)\text{–O}) = 189 - 202$ pm oktaedrisch koordiniert. Die oktaedrische und damit geschlossene Koordinationssphäre ist typisch für Te^{6+} -Kationen, da sie im Gegensatz zu Te^{4+} -Kationen über keine stereochemisch aktiven, freien Elektronenpaare (*lone pairs*) mehr verfügen und kann auch in den reinen Oxotelluraten(VI), wie zum Beispiel in Ho_2TeO_6 (vgl. Kap. 5), zwanglos detektiert werden. Die zehn kristallographisch unabhängigen Te^{4+} -Kationen hingegen befinden sich alle in symmetriefreier, allgemeiner Lage (*2i*). Dabei werden sieben ($\text{Te}3$, $\text{Te}4$, $\text{Te}6$, $\text{Te}7$ und $\text{Te}10 - \text{Te}12$) in der primären Koordinationssphäre von je drei Sauerstoffatomen umgeben ($d(\text{Te}^{\text{IV}}\text{–O}) = 180 - 207$ pm), die zusammen mit den freien, *nicht*-bindenden Elektronenpaaren (*lone pairs*) jeweils eine ψ^1 -tetraedrische Koordinationsumgebung für jedes einzelne Te^{4+} -Kation ergeben. Die übrigen drei ($\text{Te}5$, $\text{Te}8$ und $\text{Te}9$) werden von jeweils vier O^{2-} -Anionen ($d(\text{Te}^{\text{IV}}\text{–O}) = 184 - 220$ pm) in Form trigonaler ψ^1 -Bipyramiden umgeben, wobei die längsten Tellur(IV)–Sauerstoff-Abstände erwartungsgemäß zu den apikalen Sauerstoffatomen bestehen. Die einzelnen Oxotellurat-Anionen liegen jedoch nicht etwa isoliert in der Kristallstruktur vor, sondern sind über gemeinsame, kovalent an jeweils zwei Tellur-Kationen gleichzeitig gebundene Sauerstoffatome zu den Oxopolytellurat(IV,VI)-Anionen $[(\text{Te}1)^{\text{VI}}\text{Te}^{\text{IV}}_8\text{O}_{24}]^{10-}$ und $[(\text{Te}2)^{\text{VI}}\text{Te}^{\text{IV}}_{12}\text{O}_{34}]^{14-}$ kondensiert, die ihrerseits als *diskrete* Einheiten in der Struktur auftreten (Abb. 4.2.2.c und 4.2.2.d).

Im Zentrum des Oxoenneatellurat(IV,VI)-Anions $[(\text{Te}1)^{\text{VI}}\text{Te}^{\text{IV}}_8\text{O}_{24}]^{10-}$ befindet sich das oktaedrisch koordinierte ($\text{Te}1$) $^{6+}$ -Kation, woran sich über die beiden ($\text{O}3$) $^{2-}$ -Anionen zwei inversionssymmetrische Kettenfragmente aus kondensierten Oxotellurat(IV)-Einheiten anschließen. Jedes Oxotellurat(IV)-Fragment besteht dabei jeweils aus drei ψ^1 -Tetraedern und einer trigonalen ψ^1 -Bipyramide (4.2.2.c, *oben*). Das Oxotridekatellurat(IV,VI)-Anion $[(\text{Te}2)^{\text{VI}}\text{Te}^{\text{IV}}_{12}\text{O}_{34}]^{14-}$ ist mit dem wiederum im Zentrum befindlichen ($\text{Te}2$) $^{6+}$ -Kation und über die an ($\text{O}6$) $^{2-}$ anschließenden Kettenfragmente aus zunächst vier Oxotellurat(IV)-Einheiten ähnlich aufgebaut, jedoch

bestehen diese nun aus nur zwei ψ^1 -Tetraedern und dafür zwei trigonalen ψ^1 -Bipyramiden. An der ersten trigonalen ψ^1 -Bipyramide, anstelle des ψ^1 -Tetraeders in $[(\text{Te}1)^{\text{VI}}\text{Te}^{\text{IV}}_8\text{O}_{24}]^{10-}$, verzweigen sich die Kettenteile, wodurch sich pro Kettensegment zwei weitere ψ^1 -Tetraeder, also insgesamt vier weitere Oxotellurat(IV)-Einheiten anschließen (4.2.2.c, unten).

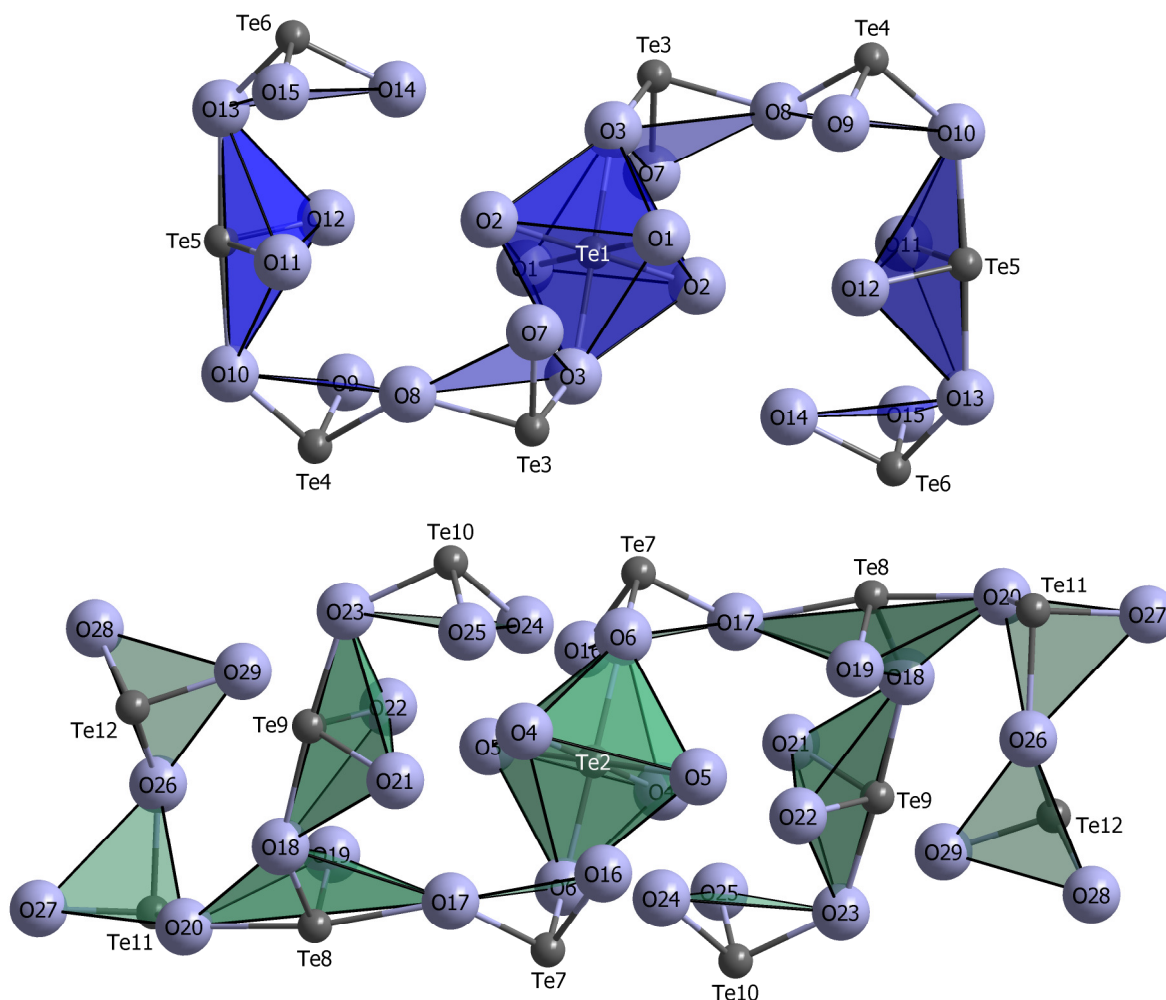


Abb. 4.2.2.c: Die Oxopolytellurat(IV,VI)-Anionen $[(\text{Te}1)^{\text{VI}}\text{Te}^{\text{IV}}_8\text{O}_{24}]^{10-}$ (oben) und $[(\text{Te}2)^{\text{VI}}\text{Te}^{\text{IV}}_{12}\text{O}_{34}]^{14-}$ (unten) in der Kristallstruktur von $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$.

Die beiden Arten von Oxopolytellurat(IV,VI)-Anionen treten in der Struktur als diskrete Einheiten abwechselnd in Richtung $[010]$ auf (Abb. 4.2.2.d). Die zentralen $[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6]^{6-}$ -Oktaeder der Oxopolytellurat(IV,VI)-Anionen befinden sich jeweils in den offenen Maschen der Doppelketten aus Holmium–Sauerstoff-Polyedern. Die $[(\text{Te}1)^{\text{VI}}\text{O}_6]^{6-}$ -Oktaeder verknüpfen dabei über ihre $\text{O}1 \cdots \text{O}2$ -Kanten mit zwei $[(\text{Ho}3)\text{O}_7]^{11-}$ -Polyedern, die gleichen Sauerstoffatome bilden weiterhin Eckenverknüpfungen zu zwei $[(\text{Ho}1)\text{O}_8]^{13-}$ - und zwei $[(\text{Ho}2)\text{O}_8]^{13-}$ -Polyedern. Analog verknüpfen die $[(\text{Te}2)^{\text{VI}}\text{O}_6]^{6-}$ -Oktaeder über ihre $\text{O}4 \cdots \text{O}5$ -Kanten mit zwei $[(\text{Ho}4)\text{O}_7]^{11-}$ -Polyedern und ebenfalls über diese Ecken wiederum zu vier $[(\text{Ho}5)\text{O}_8]^{13-}$ -

Polyedern (Abb. 4.2.2.f). Die Sauerstoffatome (O3)²⁻ und (O6)²⁻, die den Startpunkt der Kettenfragmente aus Oxotellurat(IV)-Einheiten bilden, gehören folglich *nicht* zu den Koordinationssphären der Ho³⁺-Kationen. Die Oxotellurat(IV)-Kettenteile der Oxopolytellurat(IV,VI)-Anionen umschließen die Lanthanoid(III)-Kationen und verknüpfen über Ecken und Kanten mit den Holmium–Sauerstoff-Polyedern. Bemerkenswert ist hierbei, dass die Oxidanionen (O8)²⁻ und (O17)²⁻ sowohl an der Kondensation zweier Oxotellurat(IV)-Einheiten als auch an den Koordinationssphären der Ho³⁺-Kationen beteiligt sind. Die vier zusätzlich angeflanschten Oxotellurat(IV)-Einheiten des verzweigten [(Te2)^{VI}Te^{IV}₁₂O₃₄]¹⁴⁻-Anions verknüpfen in Richtung der kristallographischen *c*-Achse zu den benachbarten Doppelketten der Holmium–Sauerstoff-Teilstruktur, wodurch Schichten parallel der (100)-Ebene entstehen (Abb. 4.2.2.e).

Die Te⁴⁺-Kationen der ψ^1 -tetraedrischen [TeO₃]²⁻-Subeinheiten weisen, wie auch bei den ternären Seltenerdmetall(III)-Oxotelluraten(IV) üblich (vgl. Kap. 3), erneut koordinativ wirksame sekundäre Te⁴⁺⋯O²⁻-Kontakte ($d(\text{Te}^{\text{IV}}\cdots\text{O}) = 236 - 274 \text{ pm}$) auf, während jene in den trigonal- ψ^1 -bipyramidalen [TeO₄]⁴⁻-Subeinheiten wiederum keine Sekundärkontakte betätigen. (Te3)⁴⁺ verfügt dabei über drei sekundäre Te⁴⁺⋯O²⁻-Kontakte (CN = 3+3), für (Te4)⁴⁺ ergibt sich eine Koordinationszahl von 3+2 und die Kationen (Te6)⁴⁺, (Te7)⁴⁺, (Te10)⁴⁺ sowie (Te11)⁴⁺ zeigen jeweils nur einen Sekundärkontakt (CN = 3+1). (Te12)⁴⁺ verfügt als einziges Tellur(IV)-Kation eines ψ^1 -Tetraeders über *keinen* sekundären Te⁴⁺⋯O²⁻-Kontakt, jedoch tritt hier innerhalb der [(Te12)O₃]²⁻-Subeinheit mit (O28)²⁻ eine andere Besonderheit auf. Letzteres hat als *nicht*-verbrückendes Sauerstoffatom innerhalb des [(Te2)^{VI}Te^{IV}₁₂O₃₄]¹⁴⁻-Anions nur eine direkte Anbindung an (Te12)⁴⁺ und zählt auch nicht zur Koordinationsumgebung der Ho³⁺-Kationen. Es wird also lediglich durch zwei relativ kurze sekundäre Te⁴⁺⋯O²⁻-Wechselwirkungen ($d(\text{Te11}\cdots\text{O28}) = 236 \text{ pm}$ und $d(\text{Te4}\cdots\text{O28}) = 246 \text{ pm}$) koordinativ stabilisiert.

Die Verknüpfung der einzelnen Schichten aus Oxopolytellurat(IV,VI)-Anionen und Holmium–Sauerstoff-Polyederketten in Richtung [100] erfolgt ausschließlich über die starken sekundären Te^{IV}⋯O²⁻-Wechselwirkungen unter Beteiligung von $d(\text{Te11}\cdots\text{O28}) = 236 \text{ pm}$, $d(\text{Te11}\cdots\text{O28}) = 236 \text{ pm}$, $d(\text{Te11}\cdots\text{O28}) = 236 \text{ pm}$ und $d(\text{Te11}\cdots\text{O28}) = 236 \text{ pm}$ als strukturtragende Kontakte, wodurch überhaupt erst eine dreidimensionale Struktur entsteht (Abb. 4.2.2.f). Die Kristallstruktur bietet dabei innerhalb und zwischen den Schichten noch genügend Raum für die stereochemisch aktiven, freien Elektronenpaare (*lone pairs*) der Te⁴⁺-Kationen.

Die Struktur von Ho₄Te₁₁O₂₉ kann unter Einbeziehung der zwei Formeleinheiten auch sehr vorteilhaft gemäß Ho₈[Te₉O₂₄][Te₁₃O₃₄] beschrieben werden, da die Oxopolytellurat(IV,VI)-Anionen [(Te1)^{VI}Te^{IV}₈O₂₄]¹⁰⁻ und [(Te2)^{VI}Te^{IV}₁₂O₃₄]¹⁴⁻ diskret vorliegen.

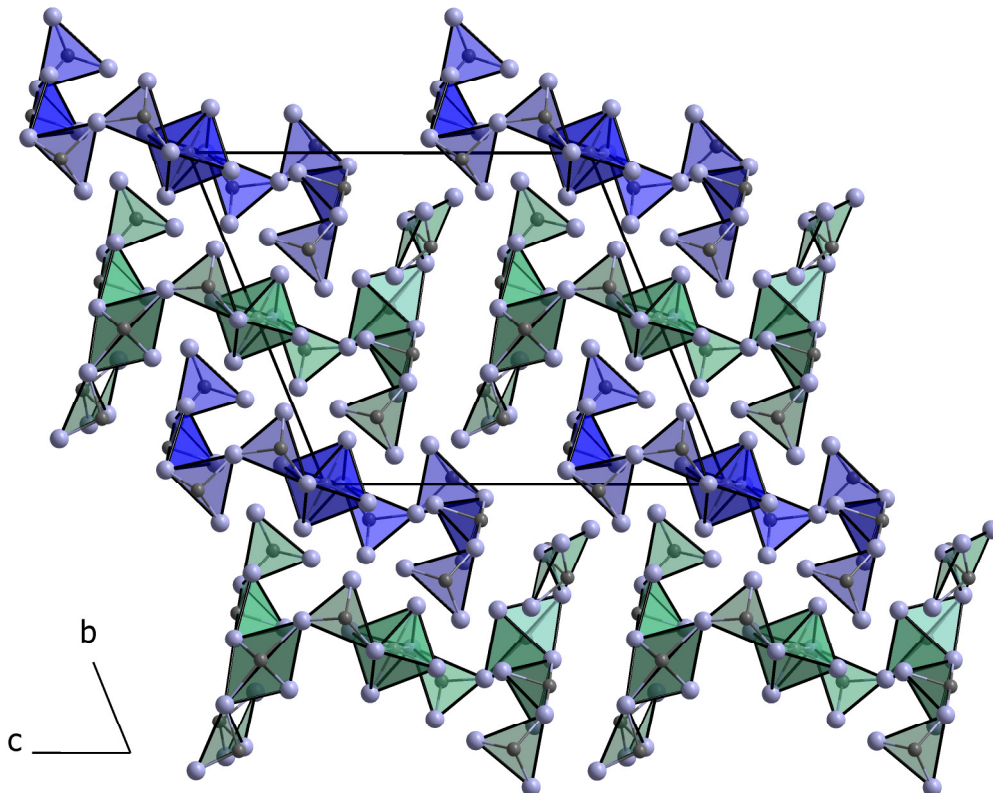


Abb. 4.2.2.d: Verteilungsmuster der Oxopolytellurat(IV,VI)-Anionen $[(\text{Te1})^{\text{VI}}\text{Te}^{\text{IV}}_8\text{O}_{24}]^{10-}$ und $[(\text{Te2})^{\text{VI}}\text{Te}^{\text{IV}}_{12}\text{O}_{34}]^{14-}$, die in der Kristallstruktur von $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$ *diskret* vorliegen.

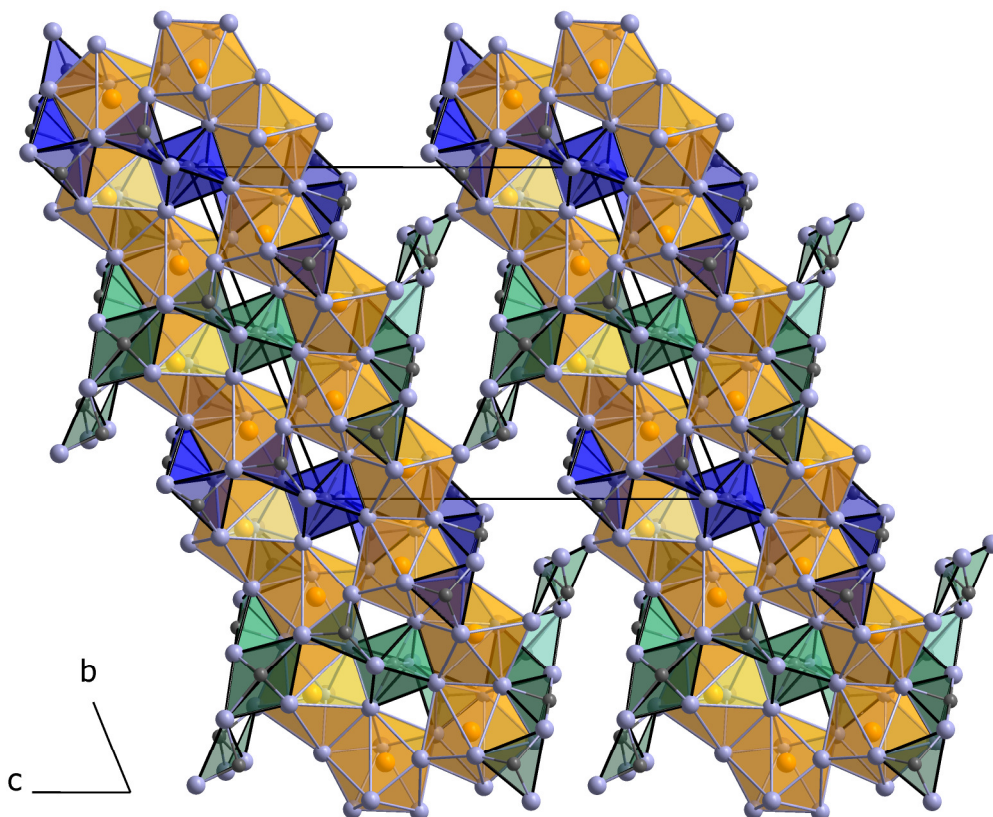


Abb. 4.2.2.e: Die Holmium-Sauerstoff-Polyederketten werden von den Oxopolytellurat(IV,VI)-Anionen umschlossen und bilden mit diesen durch Verknüpfung über die $[(\text{Te2})^{\text{VI}}\text{Te}^{\text{IV}}_{12}\text{O}_{34}]^{14-}$ -Einheiten Schichten parallel zur (100)-Ebene.

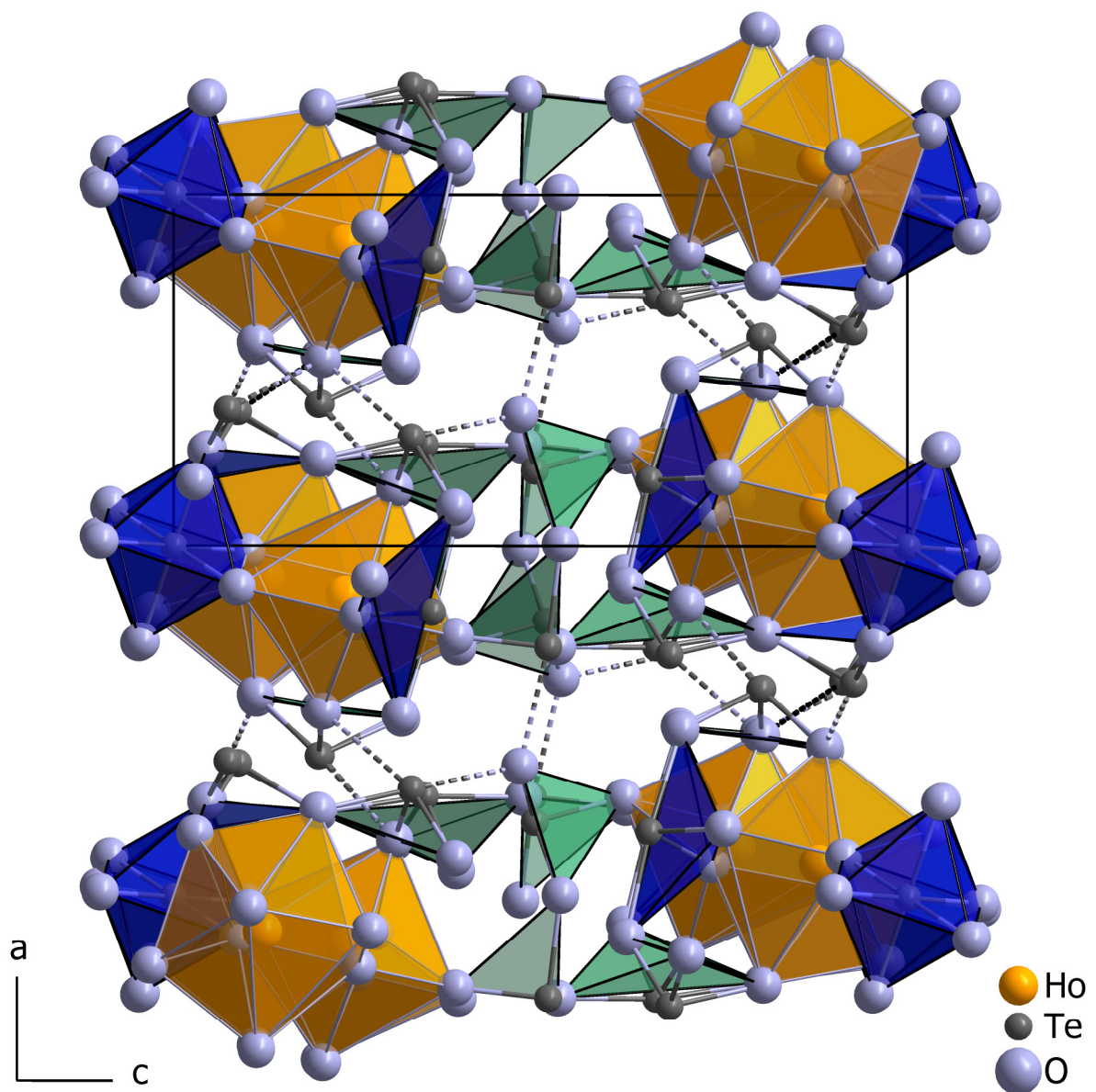


Abb. 4.2.2.f: Kristallstruktur von $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$ mit Blick entlang der b -Achse. In Richtung $[100]$ werden die Schichten aus Holmium-Sauerstoff-Polyederketten und Oxopolytellurat(IV,VI)-Anionen ausschließlich über die starken sekundären $\text{Te}^{\text{IV}} \cdots \text{O}^{2-}$ -Wechselwirkungen (gestrichelt dargestellt) miteinander verbunden.

Vergleich mit anderen gemischtvalenten Oxotelluraten(IV,VI)

Die Verbindung $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$ stellt zwar das erste gemischtvalente Seltenerdmetall(III)-Oxotellurat(IV,VI) überhaupt dar, sie weist jedoch auch unter anderen Gesichtspunkten bislang nicht beobachtete Merkmale auf. Im Vergleich mit Oxotellurat(IV,VI)-Verbindungen mit ein- und zweiwertigen Kationen ergeben sich neben dem ungewöhnlich hohen $\text{Te}^{\text{IV}}:\text{Te}^{\text{VI}}$ -Verhältnis von 10 : 1 auch im Aufbau der Kristallstruktur deutliche Unterschiede. Analog zu den bisher bekannten gemischtvalenten Verbindungen liegen im Falle von $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$ die einzelnen Oxotellurat(IV)- und Oxotellurat(VI)-Einheiten zwar ebenfalls nicht isoliert vor, sondern sind über gemeinsame Sauerstoffatome zu zwei Oxopolytellurat(IV,VI)-Anionen kondensiert, die ihrerseits jedoch als *diskrete* Einheiten in der Kristallstruktur auftreten. In CsTe_2O_6 [138, 139] beispielsweise bauen die Oxotellurat-Einheiten ein dreidimensionales *pyrochlor*-verwandtes Netzwerk aus eckenverknüpften $[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6]^{6-}$ - und $[\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_6]^{8-}$ -Oktaedern analog zur δ - FeF_3 -Struktur [144] auf, während in den Erdalkalimetall-Oxotelluraten(IV,VI) CaTe_3O_8 [8, 9] und SrTe_3O_8 [133, 134] die Kristallstrukturen aus untereinander verknüpften $[\text{Te}^{\text{VI}}\text{Te}^{\text{IV}}_2\text{O}_8]^{2-}$ -Ketten bestehen, die dann ebenfalls dreidimensionale Gerüste bilden. $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$ ist somit die erste Verbindung überhaupt, in der diskrete Oxopolytellurat(IV,VI)-Anionen beobachtet werden können.

Vergleich mit Seltenerdmetall(III)-Oxotelluraten(IV) vom Formeltyp $\text{M}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$

$\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$ zeigt bezüglich der Lanthanoid(III)–Sauerstoff-Teilstruktur eine auffällige Ähnlichkeit mit den ternären Seltenerdmetall(III)-Oxotelluraten(IV) des Formeltyps $\text{M}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Dy} - \text{Lu}$) [54, 57, 85, 89, 90] (vgl. Kap. 3.4), die ebenfalls triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisieren. In der Verbindung $\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ ($a = 695,67(5)$, $b = 862,64(6)$, $c = 1057,52(7)$ pm, $\alpha = 89,057(3)$, $\beta = 86,825(3)$, $\gamma = 75,056(3)^\circ$, $Z = 2$) [54, 57] liegen nur zwei kristallographisch unterscheidbare Ho^{3+} -Kationen vor, wobei $(\text{Ho}1)^{3+}$ achtfach von Sauerstoff koordiniert ist (analog $(\text{Ho}1)^{3+}$ und $(\text{Ho}2)^{3+}$ in $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$) und $(\text{Ho}2)^{3+}$ von sieben Sauerstoffatomen verzerrt pentagonal-bipyramidal (analog $(\text{Ho}3)^{3+}$ und $(\text{Ho}4)^{3+}$ in $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$) umgeben wird. Die $[(\text{Ho}1)\text{O}_8]^{13-}$ - und $[(\text{Ho}2)\text{O}_7]^{11-}$ -Polyeder bilden in $\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ abwechselnd durch Kantenverknüpfung ebenfalls Ketten, die in Richtung [100] verlaufen und durch eine zusätzliche Kantenverknüpfung zwischen zwei $[(\text{Ho}1)\text{O}_8]^{13-}$ -Polyedern wiederum zu Doppelketten kondensiert sind. Das einfachere Kettenmotiv aus nur zwei Polyedern in $\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ spiegelt sich auch in dem kürzeren Basisvektor der Elementarzelle in Richtung der Ketten ($a = 695,67(5)$ pm) wider, während in $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$ der entsprechende Basisvektor mit $b = 1371,65(8)$ pm nahezu verdoppelt vorliegt, denn das Kettenmotiv besteht hier aus vier anstatt nur zwei Holmium–Sauerstoff-Polyedern.

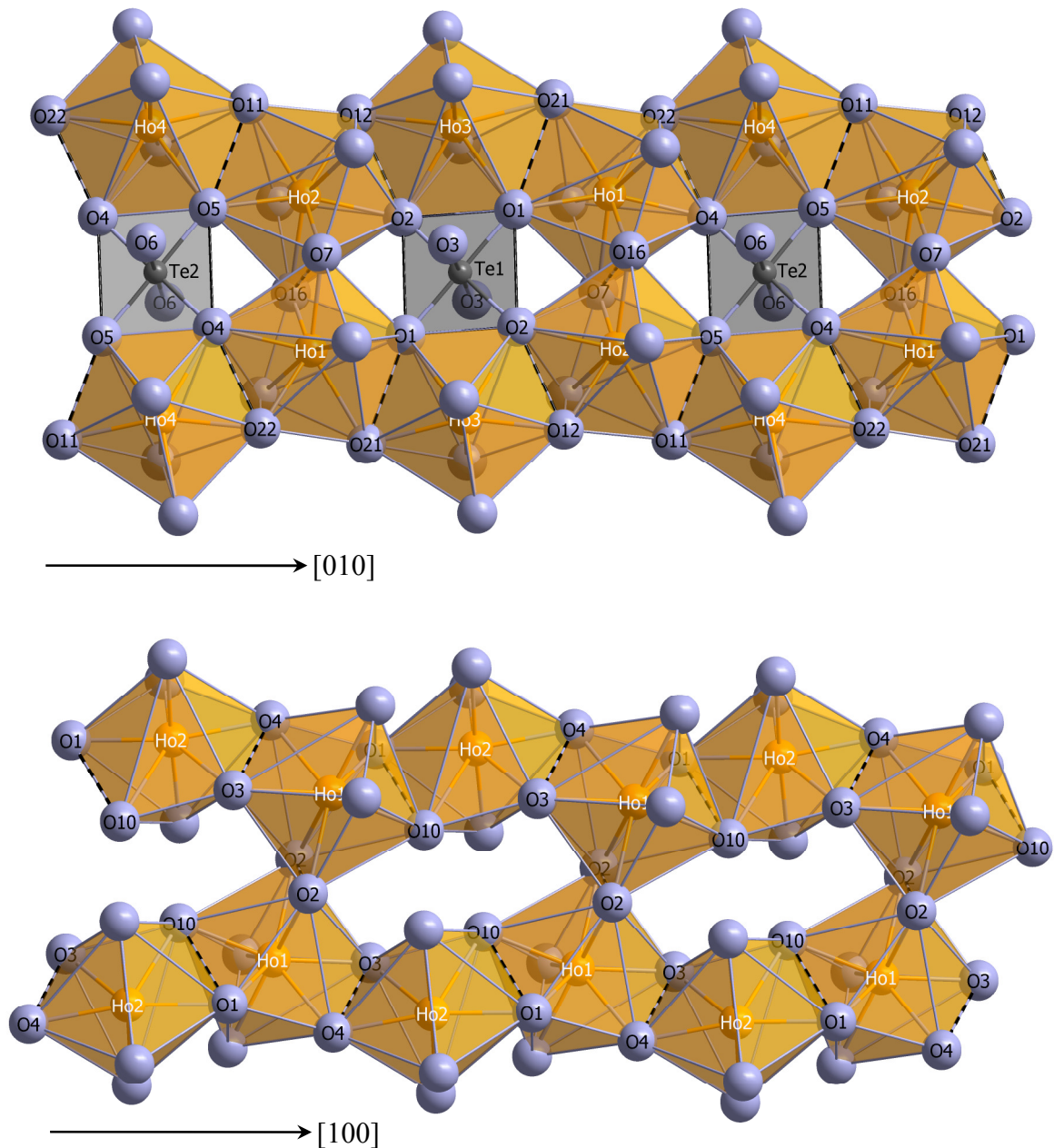


Abb. 4.2.2.g: Vergleich der Holmium–Sauerstoff-Polyederketten in $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$ (*oben*) und $\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ (*unten*). Während bei $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$ die Inversionszentren in den Maschen der Doppelkette mit Te^{VI} -Kationen in oktaedrischer Umgebung besetzt sind, bleiben die analogen Maschen in der entsprechenden Doppelkette von $\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ unbesetzt.

Vergleicht man beide Ketten miteinander, so fällt auf, dass die Polyeder auf verschiedene Art relativ zueinander gekippt sind. Dadurch entstehen jeweils auch unterschiedlich beschaffene Maschen innerhalb der Doppelketten, in denen sich in beiden Kristallstrukturen jeweils Inversionszentren befinden. Während die Maschen in den Ketten von $\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ unbesetzt sind (Abb. 4.2.2.g, *unten*), befinden sich an

entsprechender Stelle in den Ketten von $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$ die Te^{6+} -Kationen ($\text{CN} = 6$) und werden dort von vier, zu den Koordinationssphären der Ho^{3+} -Kationen gehörenden, Sauerstoffatomen nahezu quadratisch-planar umgeben (Abb. 4.2.2.g, *oben*), was sich eben auf die abweichende räumliche Orientierung der Holmium–Sauerstoff-Polyeder relativ zueinander zurückführen lässt. $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$ kann somit als eine Art "aufgefüllte Variante" von $\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ angesehen werden. Verdeutlicht wird dies auch bei näherer Betrachtung der Summenformel: $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$ kann als $2 \times \text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13} + \text{TeO}_3$ formuliert werden. So weist die Elementarzelle von $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$ auch ein etwas mehr als doppelt so großes Volumen ($V = 130278 \text{ pm}^3$) im Vergleich mit jener von $\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ ($V = 61222 \text{ pm}^3$) auf.

Bezüglich der Tellur(IV)–Sauerstoff-Teilstruktur ergeben sich jedoch erhebliche Unterschiede. Während in $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$ durch gemeinsame, kovalent gebundene Sauerstoffatome Oxopolytellurat(IV,VI)-Anionen auftreten, sind die einzelnen Oxotellurat(IV)-Einheiten in $\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ über ebenfalls gemeinsame, kovalent gebundene Sauerstoffatome nur zu einem Oxotritellurat(IV)-Anion $[\text{Te}_3\text{O}_8]^{4-}$ sowie einer davon getrennten Oxoditellurat(IV)-Einheit $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{4-}$ kondensiert. Die beiden letztgenannten können jedoch problemlos als Oxotellurat(IV)-Kettenfragmente der beiden Oxopolytellurat(IV,VI)-Anionen in $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$ identifiziert werden. Der Aufbau des Oxotritellurat(IV)-Anions $[\text{Te}_3\text{O}_8]^{4-}$ in $\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ (Abb. 3.4.2.c) entspricht nahezu exakt den letzten drei Oxotellurat(IV)-Einheiten (jene mit Te4 – Te6) in den Kettenfragmenten von $[(\text{Te1})^{\text{VI}}\text{Te}^{\text{IV}}_8\text{O}_{24}]^{10-}$ in $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$ (Abb. 4.2.2.c, *oben*). Nicht nur die Art der Verknüpfung innerhalb der $[\text{Te}_3\text{O}_8]^{4-}$ -Einheiten in $\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$, sondern auch ihre Anbindung an die Holmium(III)-Kationen (vgl. Kap. 3.4.2) folgt demselben Muster wie bei der entsprechenden Subeinheit des $[(\text{Te1})^{\text{VI}}\text{Te}^{\text{IV}}_8\text{O}_{24}]^{10-}$ -Anions. Ebenso finden sich in beiden Oxopolytellurat(IV,VI)-Anionen Oxoditellurat(IV)-Subeinheiten (Abb. 4.2.2.c) wieder, deren Gestalt ebenfalls mit jener der $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{4-}$ -Anionen in $\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ (Abb. 3.4.2.d) gleichzusetzen ist. Durch die starken sekundären $\text{Te}^{\text{IV}}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen bildet die Oxotellurat-Teilstruktur allerdings in beiden Kristallstrukturen ein dreidimensionales Netzwerk, das von den Holmium(III)–Sauerstoff-Polyederketten durchdrungen wird. Diese sekundären $\text{Te}^{\text{IV}}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen treten in $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$ als einziges verknüpfendes Moment in Richtung [100] zwischen den Schichten aus Oxopolytellurat(IV,VI)-Anionen und Holmium–Sauerstoff-Polyederketten auf. Ein so hohes Maß an strukturtragender Funktion von sekundären $\text{Te}^{\text{IV}}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen konnte bislang ebenfalls nur in den Vertretern des Formeltyps $\text{M}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ beobachtet werden, wo eine analoge Verknüpfung in Richtung [001] erfolgt. Dies unterstreicht erneut die Bedeutung dieser Eigenschaft für den Aufbau und die Stabilisierung von Kristallstrukturen unter Beteiligung von Oxotellurat(IV)-Anionen.

4.2.3 Strukturdaten für $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$

Tabelle 4.2.3.a: Kristallographische Daten für $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$ und deren Bestimmung

| <i>Formel</i> | $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$ |
|---|---|
| Kristallsystem | triklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ (Nr. 2) |
| Zahl der Formeleinheiten (<i>Z</i>) | 2 |
| Gitterparameter, <i>a</i> / pm | 679,18(4) |
| <i>b</i> / pm | 1371,65(8) |
| <i>c</i> / pm | 1524,26(9) |
| α / grd | 67,423(3) |
| β / grd | 87,592(3) |
| γ / grd | 83,514(3) |
| Berechnete Dichte ($D_x / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) | 6,443 |
| Molvolumen ($V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) | 392,28 |
| Diffraktometer, Wellenlänge | IPDS-I (Fa. STOE & Cie), Mo-K α : $\lambda = 71,07$ pm |
| Messbereich ($\pm h / \pm k / \pm l$) | 10 / 20 / 23 |
| Messgrenze (θ_{max} in grd) | 32,9 |
| <i>F</i> (000) | 2144 |
| Datenreduktion | Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren |
| Absorptionskorrektur | numerisch mit <i>X-SHAPE</i> [25] bzw. <i>HABITUS</i> [26] |
| Absorptionskoeffizient (μ / mm^{-1}) | 24,21 |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 34000 |
| Symmetrieunabhängige Reflexe | 8679 |
| Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | 2844 |
| R_{int} / R_σ | 0,117 / 0,286 |
| Strukturlösung und -verfeinerung | Programmpaket <i>SHELX-97</i> [29] |
| Streufaktoren | nach <i>International Tables, Vol. C</i> [65] |
| R_1 / R_2 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | 0,171 / 0,048 |
| w R_2 | 0,066 |
| Goodness of Fit (GooF) | 0,658 |
| Extinktionskoeffizient (g) | 0,130(2) |
| Restelektronendichte, <i>max.</i> | 5,01 |
| (ρ in $\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{pm}^{-3}$) <i>min.</i> | -3,57 |

Tabelle 4.2.3.b: Atomlagen und Koeffizienten der isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} in pm²) für Ho₄Te₁₁O₂₉

| Atom | Wyckoff-Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|--------------|-------------|-------------|-------------|----------|
| Ho1 | 2i | 0,08796(15) | 0,29829(9) | 0,87552(9) | 81(3) |
| Ho2 | 2i | 0,90427(14) | 0,20442(10) | 0,12099(8) | 86(3) |
| Ho3 | 2i | 0,13975(14) | 0,09223(9) | 0,76606(9) | 67(2) |
| Ho4 | 2i | 0,14435(14) | 0,59137(9) | 0,76646(8) | 62(2) |
| Te1 | 1a | 0 | 0 | 0 | 61(5) |
| Te2 | 1c | 0 | 1/2 | 0 | 52(5) |
| Te3 | 2i | 0,61152(20) | 0,89285(13) | 0,92650(12) | 110(3) |
| Te4 | 2i | 0,69152(19) | 0,02028(13) | 0,67577(12) | 109(4) |
| Te5 | 2i | 0,18749(21) | 0,89110(13) | 0,64812(12) | 98(3) |
| Te6 | 2i | 0,59470(20) | 0,70713(14) | 0,79931(12) | 88(3) |
| Te7 | 2i | 0,61744(19) | 0,40479(13) | 0,91225(12) | 103(4) |
| Te8 | 2i | 0,71210(19) | 0,53340(13) | 0,65782(11) | 106(3) |
| Te9 | 2i | 0,21343(21) | 0,39075(13) | 0,64826(12) | 93(3) |
| Te10 | 2i | 0,59655(19) | 0,19995(14) | 0,80233(12) | 91(4) |
| Te11 | 2i | 0,71342(19) | 0,80538(12) | 0,51037(10) | 119(3) |
| Te12 | 2i | 0,21463(19) | 0,71666(12) | 0,49217(10) | 135(3) |
| O1 | 2i | 0,0147(17) | 0,1318(13) | 0,8999(11) | 86(30) |
| O2 | 2i | 0,1169(19) | 0,9431(13) | 0,9133(12) | 106(32) |
| O3 | 2i | 0,7284(18) | 0,9989(12) | 0,9559(11) | 92(30) |
| O4 | 2i | 0,1100(17) | 0,4433(12) | 0,9119(11) | 42(28) |
| O5 | 2i | 0,0294(16) | 0,6313(12) | 0,8976(11) | 44(27) |
| O6 | 2i | 0,7242(19) | 0,5050(13) | 0,9527(12) | 120(32) |
| O7 | 2i | 0,8176(17) | 0,7853(12) | 0,9710(11) | 61(28) |
| O8 | 2i | 0,7519(18) | 0,9104(13) | 0,8033(11) | 93(30) |
| O9 | 2i | 0,8355(17) | 0,1167(12) | 0,6987(11) | 68(29) |
| O10 | 2i | 0,8889(19) | 0,9566(14) | 0,6174(12) | 138(31) |
| O11 | 2i | 0,0942(18) | 0,7667(13) | 0,7327(12) | 112(32) |
| O12 | 2i | 0,1968(18) | 0,9368(12) | 0,7490(11) | 90(29) |
| O13 | 2i | 0,4794(20) | 0,8086(15) | 0,6913(14) | 211(41) |
| O14 | 2i | 0,4327(17) | 0,7456(12) | 0,8871(10) | 99(29) |
| O15 | 2i | 0,4615(18) | 0,5918(12) | 0,8012(11) | 87(29) |
| O16 | 2i | 0,8071(19) | 0,2917(13) | 0,9675(12) | 130(32) |
| O17 | 2i | 0,7591(20) | 0,4129(14) | 0,8025(13) | 185(40) |
| O18 | 2i | 0,9249(19) | 0,4684(12) | 0,6147(12) | 160(37) |
| O19 | 2i | 0,8420(17) | 0,6199(12) | 0,6984(11) | 76(29) |
| O20 | 2i | 0,7144(19) | 0,6656(13) | 0,5234(11) | 244(33) |
| O21 | 2i | 0,0976(18) | 0,2709(12) | 0,7260(11) | 88(30) |
| O22 | 2i | 0,2159(17) | 0,4339(12) | 0,7509(11) | 87(29) |
| O23 | 2i | 0,4890(22) | 0,3062(16) | 0,6892(14) | 225(38) |
| O24 | 2i | 0,4208(18) | 0,2256(12) | 0,8884(11) | 121(30) |
| O25 | 2i | 0,4691(19) | 0,0881(13) | 0,7970(12) | 127(32) |
| O26 | 2i | 0,0069(17) | 0,7935(12) | 0,5270(10) | 192(32) |
| O27 | 2i | 0,7431(19) | 0,8645(13) | 0,3838(12) | 176(33) |
| O28 | 2i | 0,3743(17) | 0,8230(12) | 0,4719(10) | 183(29) |
| O29 | 2i | 0,2865(18) | 0,6280(12) | 0,6125(11) | 124(30) |

^{a)} definiert als Temperaturfaktor der Form:

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

Tabelle 4.2.3.c: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) in $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$, Sekundärkontakte sind kursiv hervorgehoben

| | | | | | |
|------------|-------|---------------|-------|------------|-------|
| Ho1 – O7 | 225,9 | Ho2 – O5 | 225,6 | Ho3 – O12 | 223,4 |
| – O1 | 227,8 | – O16 | 226,7 | – O27 | 226,2 |
| – O4 | 228,2 | – O7 | 228,9 | – O21 | 227,3 |
| – O16 | 230,9 | – O2 | 229,6 | – O9 | 227,9 |
| – O22 | 230,9 | – O14 | 230,8 | – O25 | 229,5 |
| – O24 | 235,0 | – O12 | 232,1 | – O2 | 240,1 |
| – O21 | 244,6 | – O11 | 241,0 | – O1 | 240,4 |
| – O17 | 260,2 | – O8 | 269,6 | | |
| Ho4 – O15 | 224,1 | Te1 – O1 (2×) | 187,5 | Te3 – O7 | 185,5 |
| – O11 | 224,6 | – O2 (2×) | 188,5 | – O3 | 193,4 |
| – O22 | 226,0 | – O3 (2×) | 199,3 | – O8 | 201,2 |
| – O19 | 226,5 | | | – O24 | 267,5 |
| – O5 | 235,5 | Te2 – O4 (2×) | 188,5 | – O14 | 273,1 |
| – O4 | 238,7 | – O5 (2×) | 190,2 | – O25 | 275,2 |
| – O29 | 238,9 | – O6 (2×) | 202,0 | | |
| Te4 – O9 | 187,2 | Te5 – O11 | 186,1 | Te6 – O13 | 183,5 |
| – O10 | 189,4 | – O12 | 187,6 | – O14 | 188,9 |
| – O8 | 197,4 | – O10 | 211,8 | – O15 | 190,0 |
| – O28 | 245,8 | – O13 | 216,2 | – O19 | 271,3 |
| – O25 | 270,7 | | | | |
| Te7 – O16 | 184,7 | Te8 – O18 | 184,2 | Te9 – O21 | 185,6 |
| – O17 | 186,6 | – O19 | 184,8 | – O22 | 187,5 |
| – O6 | 192,6 | – O20 | 215,3 | – O23 | 207,1 |
| – O15 | 260,1 | – O17 | 219,9 | – O18 | 210,5 |
| Te10 – O24 | 184,3 | Te11 – O27 | 180,0 | Te12 – O29 | 181,9 |
| – O25 | 187,4 | – O20 | 185,0 | – O28 | 183,9 |
| – O23 | 188,8 | – O26 | 200,1 | – O26 | 184,8 |
| – O9 | 268,0 | – O28 | 236,3 | | |

Tabelle 4.2.3.d: Ausgewählte Winkel (\angle/grd) in $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$, Sekundärkontakte sind kursiv hervorgehoben

| | | | |
|--------------------|-------|--------------------|-------|
| O1 – Te1 – O2 (2×) | 84,8 | O4 – Te2 – O5 (2×) | 82,7 |
| O1 – Te1 – O2 (2×) | 95,2 | O4 – Te2 – O5 (2×) | 97,3 |
| O1 – Te1 – O3 (2×) | 88,5 | O4 – Te2 – O6 (2×) | 89,2 |
| O1 – Te1 – O3 (2×) | 91,5 | O4 – Te2 – O6 (2×) | 90,8 |
| O2 – Te1 – O3 (2×) | 88,3 | O5 – Te2 – O6 (2×) | 88,9 |
| O2 – Te1 – O3 (2×) | 91,7 | O5 – Te2 – O6 (2×) | 91,1 |
| O1 – Te1 – O1 | 180,0 | O4 – Te2 – O4 | 180,0 |
| O2 – Te1 – O2 | 180,0 | O5 – Te2 – O5 | 180,0 |
| O3 – Te1 – O3 | 180,0 | O6 – Te2 – O6 | 180,0 |

Tabelle 4.2.3.d: Ausgewählte Winkel (∠/grad) in Ho₄Te₁₁O₂₉, Sekundärkontakte sind kursiv hervorgehoben (*Fortsetzung*)

| | | | |
|------------------------|--------------|-------------------------|--------------|
| O3 – Te3 – O7 | 97,4 | O6 – Te7 – O16 | 97,6 |
| O3 – Te3 – O8 | 100,0 | O6 – Te7 – O17 | 104,6 |
| O7 – Te3 – O8 | 80,3 | O16 – Te7 – O17 | 82,0 |
| <i>O14 – Te3 – O3</i> | <i>177,8</i> | <i>O15 – Te7 – O6</i> | <i>73,9</i> |
| <i>O14 – Te3 – O7</i> | <i>84,3</i> | <i>O15 – Te7 – O16</i> | <i>159,5</i> |
| <i>O14 – Te3 – O8</i> | <i>82,6</i> | <i>O15 – Te7 – O17</i> | <i>82,3</i> |
| <i>O14 – Te3 – O24</i> | <i>88,6</i> | | |
| <i>O14 – Te3 – O25</i> | <i>106,7</i> | O17 – Te8 – O18 | 90,4 |
| <i>O24 – Te3 – O3</i> | <i>90,8</i> | O17 – Te8 – O19 | 86,3 |
| <i>O24 – Te3 – O7</i> | <i>67,2</i> | O17 – Te8 – O20 | 168,3 |
| <i>O24 – Te3 – O8</i> | <i>147,1</i> | O18 – Te8 – O19 | 99,9 |
| <i>O24 – Te3 – O25</i> | <i>139,3</i> | O18 – Te8 – O20 | 87,6 |
| <i>O25 – Te3 – O3</i> | <i>72,5</i> | O19 – Te8 – O20 | 82,8 |
| <i>O25 – Te3 – O7</i> | <i>149,6</i> | | |
| <i>O25 – Te3 – O8</i> | <i>73,4</i> | O18 – Te9 – O21 | 87,4 |
| | | O18 – Te9 – O22 | 89,1 |
| O8 – Te4 – O9 | 92,3 | O18 – Te9 – O23 | 82,1 |
| O8 – Te4 – O10 | 92,7 | O21 – Te9 – O22 | 176,0 |
| O9 – Te4 – O10 | 100,4 | O21 – Te9 – O23 | 88,8 |
| <i>O25 – Te4 – O8</i> | <i>74,8</i> | <i>O22 – Te9 – O23</i> | <i>89,8</i> |
| <i>O25 – Te4 – O9</i> | <i>74,1</i> | | |
| <i>O25 – Te4 – O10</i> | <i>165,8</i> | O23 – Te10 – O24 | 99,2 |
| <i>O25 – Te4 – O28</i> | <i>99,2</i> | O23 – Te10 – O25 | 97,2 |
| <i>O28 – Te4 – O8</i> | <i>171,0</i> | O24 – Te10 – O25 | 94,4 |
| <i>O28 – Te4 – O9</i> | <i>79,5</i> | <i>O9 – Te10 – O23</i> | <i>89,6</i> |
| <i>O28 – Te4 – O10</i> | <i>92,4</i> | <i>O9 – Te10 – O24</i> | <i>166,9</i> |
| | | <i>O9 – Te10 – O25</i> | <i>74,7</i> |
| O10 – Te5 – O11 | 88,1 | | |
| O10 – Te5 – O12 | 92,0 | O20 – Te11 – O26 | 93,7 |
| O10 – Te5 – O13 | 173,6 | O20 – Te11 – O27 | 98,6 |
| O11 – Te5 – O12 | 88,7 | O26 – Te11 – O27 | 90,0 |
| O11 – Te5 – O13 | 85,4 | <i>O28 – Te11 – O20</i> | <i>85,6</i> |
| O12 – Te5 – O13 | 87,5 | <i>O28 – Te11 – O26</i> | <i>173,3</i> |
| | | <i>O28 – Te11 – O27</i> | <i>83,5</i> |
| O13 – Te6 – O14 | 96,9 | | |
| O13 – Te6 – O15 | 97,7 | O26 – Te12 – O28 | 90,8 |
| O14 – Te6 – O15 | 98,3 | O26 – Te12 – O29 | 96,0 |
| <i>O19 – Te6 – O13</i> | <i>92,4</i> | <i>O28 – Te12 – O29</i> | <i>100,9</i> |
| <i>O19 – Te6 – O14</i> | <i>170,2</i> | | |
| <i>O19 – Te6 – O15</i> | <i>77,3</i> | Te2 – O6 – Te7 | 128,7 |
| | | Te7 – O17 – Te8 | 127,9 |
| Te1 – O3 – Te3 | 131,0 | Te8 – O18 – Te9 | 144,2 |
| Te3 – O8 – Te4 | 128,3 | Te8 – O20 – Te11 | 124,2 |
| Te4 – O10 – Te5 | 135,3 | Te9 – O23 – Te10 | 135,1 |
| Te5 – O13 – Te6 | 136,8 | Te11 – O26 – Te12 | 132,3 |

Tabelle 4.2.3.e: Motive der gegenseitigen Zuordnung für $\text{Ho}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$

| | Ho1 | Ho2 | Ho3 | Ho4 | Te1 | Te2 | Te3 | Te4 | CN |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---------|---------|-----|
| O1 | 1/1 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 2/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 3 |
| O2 | 0/0 | 1/1 | 1/1 | 0/0 | 2/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 3 |
| O3 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 2/1 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 2 |
| O4 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 2/1 | 0/0 | 0/0 | 3 |
| O5 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 2/1 | 0/0 | 0/0 | 3 |
| O6 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 2/1 | 0/0 | 0/0 | 1 |
| O7 | 1/1 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 3 |
| O8 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 1/1 | 3 |
| O9 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 2 |
| O10 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 1 |
| O11 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 2 |
| O12 | 0/0 | 1/1 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 2 |
| O13 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0 |
| O14 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0+1/0+1 | 0/0 | 1+1 |
| O15 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1 |
| O16 | 1/1 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 2 |
| O17 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1 |
| O18 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0 |
| O19 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1 |
| O20 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0 |
| O21 | 1/1 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 2 |
| O22 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 2 |
| O23 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0 |
| O24 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0+1/0+1 | 0/0 | 1+1 |
| O25 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0+1/0+1 | 0+1/0+1 | 1+2 |
| O26 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0 |
| O27 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1 |
| O28 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0+1/0+1 | 0+1 |
| O29 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1 |
| CN | 8 | 8 | 7 | 7 | 6 | 6 | 3+3 | 3+2 | |

Tabelle 4.2.3.e: Motive der gegenseitigen Zuordnung für Ho₄Te₁₁O₂₉ (*Fortsetzung*)

| | Te5 | Te6 | Te7 | Te8 | Te9 | Te10 | Te11 | Te12 | CN |
|-----|-----|---------|---------|-----|-----|---------|---------|------|-----|
| O1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0 |
| O2 | 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 |
| O4 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0 |
| O5 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0 |
| O6 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1 |
| O7 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0 |
| O8 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0 |
| O9 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0+1/0+1 | 0/0 | 0/0 | 0+1 |
| O10 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1 |
| O11 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1 |
| O12 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1 |
| O13 | 1/1 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 2 |
| O14 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1 |
| O15 | 0/0 | 1/1 | 0+1/0+1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1+1 |
| O16 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1 |
| O17 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 2 |
| O18 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 2 |
| O19 | 0/0 | 0+1/0+1 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1+1 |
| O20 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 2 |
| O21 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1 |
| O22 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1 |
| O23 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 2 |
| O24 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 1 |
| O25 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 0/0 | 1 |
| O26 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 1/1 | 2 |
| O27 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 0/0 | 1 |
| O28 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0+1/0+1 | 1/1 | 1+1 |
| O29 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 1/1 | 1 |
| CN | 4 | 3+1 | 3+1 | 4 | 4 | 3+1 | 3+1 | 3 | |

5 Oxotellurate(VI) der Seltenerdmetalle

5.1 Einführung

Während in Oxotelluraten(IV) generell Koordinationszahlen von $CN = 3 - 6$ (genauer: 3, 3+1, 3+2 und 3+3 sowie 4) an den Te^{4+} -Kationen auftreten, häufig auch in Verbindung mit den zusätzlichen und typischen sekundären $Te^{IV}\cdots O$ -Wechselwirkungen (vgl. Kap. 3 und 4), ergibt sich bei Oxotelluraten(VI) durch die Abwesenheit stereochemisch aktiver, *nicht*-bindender Elektronenpaare (*lone pairs*) an den Te^{6+} -Kationen fast ausschließlich das gleiche Bild von $[TeO_6]^{6-}$ -Oktaedern als Koordinationspolyeder in den Kristallstrukturen, die sich formal von der vollständig deprotonierten Orthotelluräure H_6TeO_6 [15-20] ableiten lassen. Eines der wenigen Beispiele mit einer von $CN = 6$ abweichenden Koordinationszahl für Te^{6+} ist Cs_2TeO_4 (orthorhombisch *Pnma*) [145], dessen Kristallstruktur diskrete $[TeO_4]^{2-}$ -Tetraeder ($CN(Te^{6+}) = 4$) enthält und isotyp mit β - K_2SO_4 (*Arcanit*) [146-149] auftritt. Die ternären Oxotellurate(VI) mit $[TeO_6]^{6-}$ -Oktaedern können über den Kondensationsgrad der Komplexanionen weiter in verschiedene Gruppen eingeteilt werden. Das höchste Maß an Kondensation tritt dabei in Form von kantenverknüpften Oktaedern in Erscheinung, wie beispielsweise in den Verbindungen $M^I_2TeO_4$ ($M = Li$: tetragonal, *P4₁22* [150]; Na : monoklin, *P2₁/c* [151]; Ag : monoklin, *C2/c* [152]) und $M^{II}TeO_4$ ($M = Ca$ und Sr : orthorhombisch, *Pbcn* [153]) mit durchgängigen $\infty \{[TeO_4]^{2-}\}$ -Ketten oder $M^I_4TeO_5$ ($M = Li$ und Na : triklin, *P $\bar{1}$* [154, 155]; Ag : monoklin, *C2/c* [143]) mit isolierten $[Te_2O_{10}]^{8-}$ -Oktaederdoppeln. Weiterhin sind Strukturen mit eckenverknüpften Oxotellurat(VI)-Oktaedern wie $Na_2Te_2O_7$ (orthorhombisch, *Imma*) [156], Hg_2TeO_5 (orthorhombisch, *Pna2₁*) [157] oder $CuTeO_4$ (monoklin *P2₁/n*) [158] bekannt. Verbindungen mit diskreten $[TeO_6]^{6-}$ -Oktaedern stellen jedoch die weitaus größte Gruppe dar und dazu zählen die Formeltypen M_6TeO_6 ($M = Li$ und Tl : trigonal, *R $\bar{3}$* [159-161]), M_3TeO_6 ($M = Mg$: trigonal, *R $\bar{3}$* [162-164]; Ca und Cd : monoklin, *P2₁/n* [165, 166]; Hg : kubisch, *Ia $\bar{3}$* [157]) und M_2TeO_6 ($M = Ga$: tetragonal, *P4₂/mnm* [167]; In und Tl : trigonal, *P321* [168, 169]; Bi : orthorhombisch, *Cmca* [170]).

Bei den Seltenerdmetall(III)-Oxotelluraten(VI) ist einzig der Formeltyp M_2TeO_6 gesichert bekannt, der ebenfalls ausschließlich diskrete $[TeO_6]^{6-}$ -Oktaeder enthält. Dieser ist bislang mit $M = La, Nd, Gd$ und Yb jedoch nur sehr lückenhaft anhand von Einkristalldaten belegt [171-173], für die meisten anderen Vertreter existieren lediglich Daten aus Pulveruntersuchungen und eine daraus abgeleitete vermeintliche Isotypie mit den bekannten einkristallinen Verbindungen. Für Ce_2TeO_6 liegen noch überhaupt keine Informationen über eine mögliche Existenz vor [171, 174]. Die bekannten Vertreter dieses Formeltyps kristallisieren mit den Elementen Yttrium und Lanthan bis Thulium isostrukturell und zwar orthorhombisch in der Raumgruppe

$P2_12_12_1$ im Nd_2WO_6 -Typ [175], während für Ytterbium, Lutetium und Scandium [171, 174] Isotypie mit dem Natrium-Hexafluorosilicat Na_2SiF_6 (trigonal, Raumgruppe $P321$) [176] besteht. TRÖMEL *et al.* beobachteten zudem in Pulverdiffraktogrammen von Yb_2TeO_6 das Auftreten von Reflexen beider Modifikationen, jedoch gelang es ihnen nur, die trigonale Phase in einkristalliner Form zu erhalten [171]. Die Verbindungen mit Yttrium und Lanthan bis Thulium mit orthorhombischer Nd_2WO_6 -Struktur werden im Folgenden als *A-Typ*, die Vertreter mit Scandium, Ytterbium und Lutetium mit Na_2SiF_6 -Struktur als *B-Typ* bezeichnet.

Erste Hinweise auf den Formeltyp M_2TeO_6 finden sich in den Arbeiten von KENT & EICK, der dort als mögliches, jedoch nicht näher beschriebenes Nebenprodukt bei Syntheseversuchen zur Darstellung von Seltenerdmetall(III)-Oxidtelluriden der Zusammensetzung M_2O_2Te angeführt wird [37]. NATHANSON gelang die Darstellung von M_2TeO_6 -Vertretern mit $M = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm - Lu$ und In als mikrokristalline Pulver, die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung der Produkte erfolgte dabei mit Hilfe von Elementaranalysen. Die Auswertung der Röntgenbeugungsexperimente an den Pulvern erbrachte für alle Proben lediglich eine Indizierung der Reflexe auf der Basis hexagonaler Elementarzellen, jedoch ohne eine jeweils genaue Bestimmung der Gitterparameter und Raumgruppen. Für $M = Sc, Lu$ und In wurde dabei eine Elementarzelle mit kleinerem Volumen als bei den restlichen Verbindungen gewählt [174].

Mit M_6TeO_{12} soll es noch einen weiteren Formeltyp mit mindestens zwei Strukturvarianten in Abhängigkeit des enthaltenen Seltenerdmetall(III)-Kations geben, dessen vermeintliche Existenz sich bislang jedoch nur auf die Auswertung von Pulverdiffraktogrammen stützt. Nach CHANG & PHILLIPS besäßen La_6TeO_{12} und Sm_6TeO_{12} demnach eine kubische Symmetrie mit einer fehlgeordneten *Pyrochlor*-Struktur [177], während BLASSE für $M = Sc, Y, Gd, Dy, Er$ und Lu aus Pulveruntersuchungen eine rhomboedrische Elementarzelle (Raumgruppe $R\bar{3}$) indizierte [178] und daraus eine Isotypie mit Y_6UO_{12} [179] ableitete. Letzteres wiederum kristallisiert in der *Fluorit*-Defektstruktur des Pr_7O_{12} -Prototyps [180, 181].

5.2 Oxotellurate(VI) des Formeltyps M_2TeO_6

5.2.1 Vorbemerkungen und Darstellung

Die erste gezielte Darstellung von Repräsentanten des Formeltyps M_2TeO_6 erfolgte durch NATHANSON. Er erhielt Vertreter mit $M = Sc, Y, La, Pr, Nd$ und $Sm - Lu$ als mikrokristalline Pulver durch die Umsetzung von Seltenerdmetall(III)-Sesquioxid M_2O_3 und Orthotellursäure H_6TeO_6 in einer reinen Sauerstoffatmosphäre bei $800 - 1000\text{ °C}$ [174]. TRÖMEL *et al.* verwendeten ebenfalls die Seltenerdmetall(III)-Sesquioxide, jedoch Tellurdioxid TeO_2 als Reaktionspartner. Um die dabei erforderliche Oxidation von Te^{4+} zu Te^{6+} zu ermöglichen, fanden die Synthesen in mehreren Schritten an Luft in offenen Gold- und Platinschiffchen bei Temperaturen von $600 - 1000\text{ °C}$ statt [171]. Auf diesem Weg gelang es auch mit La_2TeO_6 (*A-Typ*) und Yb_2TeO_6 (*B-Typ*) die ersten einkristallinen Vertreter des Formeltyps M_2TeO_6 zu erhalten. Ein Problem der beiden Synthesewege ist zweifellos das offene System, wobei es bei beiden Verfahren in Folge der hohen Temperaturen zu Verlusten an Tellurdioxid bzw. Orthotellursäure durch Übergang dieser Stoffe in die Gasphase kommt. Aufgrund dieses Umstandes ist es wohl auch nur begrenzt möglich, Einkristalle geeigneter Größe für Messungen zur vollständigen Strukturaufklärung zu erhalten, da die Reaktionszeiten entsprechend kurz gewählt werden müssen. Die Verbindungen Nd_2TeO_6 [173] und Gd_2TeO_6 [172] entstanden hingegen in evakuierten und geschlossenen Kieselglasampullen zunächst durch Umsetzung der entsprechenden Sesquioxide M_2O_3 und Tribromide MBr_3 mit Tellurtrioxid TeO_3 im molaren Verhältnis von $1 : 1 : 2$ bei 800 °C (10 d) als Nebenprodukte bei der beabsichtigten Bildung von Seltenerdmetall(III)-Oxotelluraten(IV) und elementarem Brom [45].

Der Einsatz von Tellurtrioxid TeO_3 , dem Anhydrid der Orthotellursäure, eröffnet dabei tatsächlich einen sehr einfachen Syntheseweg. Zur Darstellung der noch nicht einkristallin bekannten Vertreter des Formeltyps M_2TeO_6 mit $M = Sc, Y, Ce, Pr, Sm, Eu, Tb - Tm$ und Lu wurden daher die entsprechenden Seltenerdmetall(III)-Sesquioxide M_2O_3 mit Tellurtrioxid TeO_3 im molaren Verhältnis von $1 : 1$ bei 800 °C (8 d) und einem daran anschließenden Temperaturplateau bei 650 °C (2 d) in evakuierten Kieselglasampullen mit Caesiumchlorid $CsCl$ als Flussmittel umgesetzt. Im Falle von Cer wurde zu Cer(IV)-Oxid bzw. bei Praseodym und Terbium zu den gemischten M^{3+}/M^{4+} -Oxiden Pr_6O_{11} und Tb_4O_7 jeweils die entsprechende Menge an Metall zugesetzt, um die angestrebte Oxidationsstufe +III des Seltenerdmetalls im Zielprodukt durch Synproportionierung zu erreichen. Die Ansätze mit Cer führten dabei zu keinem positiven Ergebnis (wie auch schon früher von NATHANSON [174] und TRÖMEL *et al.* [171] berichtet wurde), ebenso war Dy_2TeO_6 auch nach mehreren Versuchen weder einphasig noch einkristallin zu erhalten. Die übrigen Vertreter

konnten als meist phasenreine Produkte gewonnen und anhand geeigneter Einkristalle strukturell charakterisiert werden. Einzig Er_2TeO_6 ließ sich wiederholt nur als mikrokristallines Pulver synthetisieren, jedoch dann auch in phasenreiner Qualität. Die Vertreter mit $M = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}$ und Tm treten in Form nadel- bis quaderförmiger, hydrolyse- und luftbeständiger Einkristalle auf, welche die jeweils typische Farbe des entsprechenden Seltenerdmetall(III)-Kations ($\text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}$ und Tb : farblos; Pr : hellgrün; Ho : honiggelb; Tm : blassgrün) zeigen. Sie stellten sich auf Grundlage der Daten aus den Einkristallstrukturanalysen als isostrukturell zu La_2TeO_6 [171] im Nd_2WO_6 -Typ [175] heraus. Die erfolgreiche Synthese von einkristallinem $A\text{-Tm}_2\text{TeO}_6$ als Endglied liefert dabei den endgültigen Beweis für den tatsächlichen Existenzbereich der isotypen Reihe des orthorhombischen $A\text{-Typs}$ (vgl. Kap. 5.2.2 und Kap. 5.2.3). Die Ansätze mit Thulium enthielten jedoch auch Vertreter von Tm_2TeO_6 im trigonalen $B\text{-Typ}$ in Form von blassgrünen transparenten Plättchen, die in der Struktur von Yb_2TeO_6 [171] im Na_2SiF_6 -Typ [176] kristallisieren. Die ebenfalls zu Yb_2TeO_6 isotypen Verbindungen Sc_2TeO_6 [89] und Lu_2TeO_6 [182] komplettieren die kürzere Serie des trigonalen $B\text{-Typs}$ (vgl. Kap. 5.2.4 und Kap. 5.2.5). Das dimorphe Tm_2TeO_6 ($A\text{-Tm}_2\text{TeO}_6$: orthorhombisch, $P2_12_12_1$; $B\text{-Tm}_2\text{TeO}_6$: trigonal, $P321$) ist damit der erste Vertreter des Formeltyps M_2TeO_6 , dessen Existenz in beiden Strukturtypen anhand von Einkristalldaten zweifelsfrei belegt ist.

5.2.2 Strukturbeschreibung der M_2TeO_6 -Vertreter im A-Typ

Die Vertreter des Formeltyps M_2TeO_6 mit $M = Y, Pr, Sm, Eu, Tb, Ho$ und Tm kristallisieren isostrukturell zu den bereits durch Einkristalldaten belegten Verbindungen La_2TeO_6 [171], Nd_2TeO_6 [173] und Gd_2TeO_6 [172] orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle im Nd_2WO_6 -Typ [175]. $A-Tm_2TeO_6$ weist dabei als Vertreter mit dem kleinsten M^{3+} -Kation und Endglied der isotypen Reihe mit $a = 520,24(5)$, $b = 898,78(8)$ und $c = 988,02(9)$ pm in Folge der Lanthanidenkontraktion eine deutlich kleinere Elementarzelle als La_2TeO_6 ($a = 544,0(1)$, $b = 944,1(1)$ und $c = 1038,7(3)$ pm) [171] auf und die Metrik der übrigen Serienmitglieder liegt in Abhängigkeit vom Ionenradius des jeweiligen Seltenerdmetall(III)-Kations zwischen diesen Grenzwerten (Tab. 5.2.3.a). Alle Teilchen besetzen die allgemeine Lage $4a$. Die Kristallstruktur enthält daher zwei kristallographisch unabhängige M^{3+} -Kationen, die von jeweils sieben O^{2-} -Anionen in Form von einfach überkappten trigonalen Prismen (Abb. 5.2.2.a) koordiniert sind.

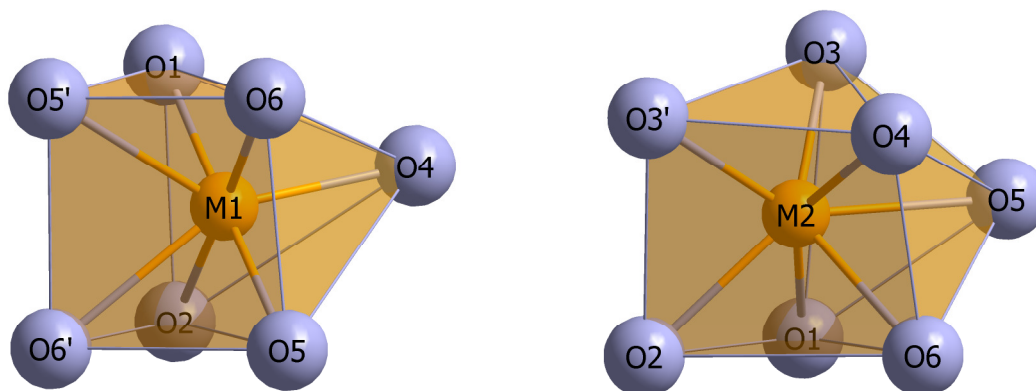


Abb. 5.2.2.a: Koordinationspolyeder der M^{3+} -Kationen in den M_2TeO_6 -Vertretern des orthorhombischen A-Typs.

Beide Polyederarten schließen sich zunächst unabhängig voneinander zu in Richtung $[100]$ verlaufenden Ketten zusammen, wobei die $[(M1)O_7]^{11-}$ -Polyeder über gemeinsame $O5 \cdots O6$ -Kanten gemäß $\infty \{[(M1)O_{3/1}O_{4/2}]^{7-}\}$ kondensiert sind, während sich die $[(M2)O_7]^{11-}$ -Polyeder nur über gemeinsame Ecken (O3) gemäß $\infty \{[(M2)O_{5/1}O_{2/2}]^{9-}\}$ miteinander verknüpfen (Abb. 5.2.2.b). Jeder Kettentyp bildet dabei jeweils für sich betrachtet eine tetragonale Stabpackung [183] in der orthorhombischen Kristallstruktur aus.

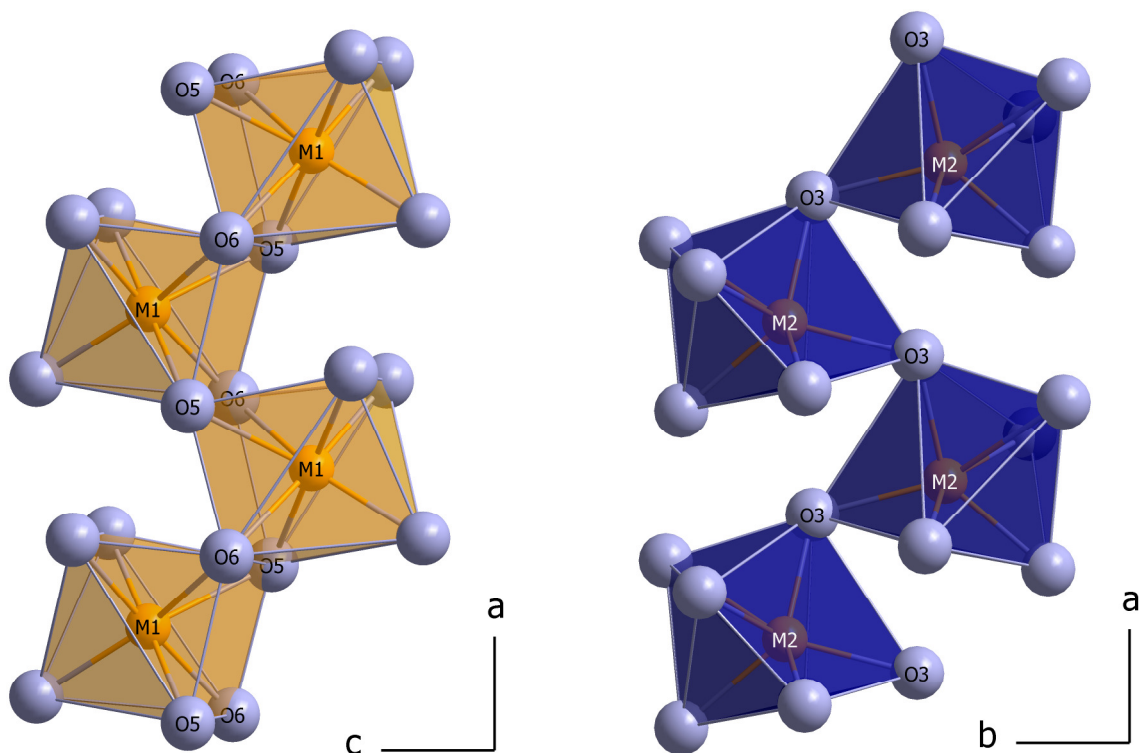


Abb. 5.2.2.b: Polyederketten $\frac{1}{\infty} \{[(M1)O_{3/1}O_{4/2}]^{7-}\}$ (links) und $\frac{1}{\infty} \{[(M2)O_{5/1}O_{2/2}]^{9-}\}$ (rechts) in den M_2TeO_6 -Vertretern des orthorhombischen *A*-Typs.

Diese beiden Stabpackungen durchdringen sich und schließen sich durch zusätzliche Ecken- und Kantenverknüpfungen zwischen den zwei Kettenarten zu einem dreidimensionalen Seltenerdmetall(III)–Sauerstoff-Netzwerk gemäß $\frac{3}{\infty} \{[M_2O_6]^{6-}\}$ mit schmalen Kanälen in Richtung $[100]$ zusammen (Abb. 5.2.2.d).

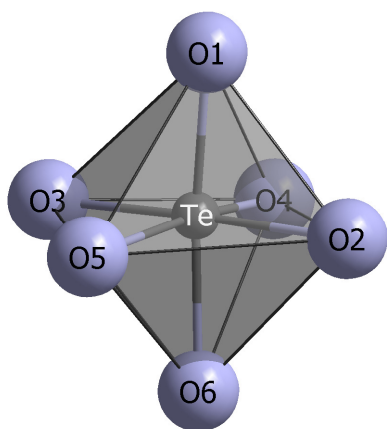


Abb. 5.2.2.c:

Koordinationspolyeder des Te^{6+} -Kations aus sechs Sauerstoffatomen in Form eines für Oxotellurate(VI) typischen $[TeO_6]^{6-}$ -Oktaeders in den M_2TeO_6 -Vertretern des orthorhombischen *A*-Typs.

Die Kristallstruktur enthält nur ein kristallographisch unabhängiges Te^{6+} -Kation, das von sechs Sauerstoffatomen umgeben ist, wodurch die für Oxotellurate(VI) typischen $[TeO_6]^{6-}$ -Oktaeder als Komplexanionen entstehen (Abb. 5.2.2.c). Die Te^{6+} -Kationen befinden sich in den Kanälen des $\frac{3}{\infty} \{[M_2O_6]^{6-}\}$ -Netzwerks, wobei die $[TeO_6]^{6-}$ -

Oktaeder über gemeinsame Kanten und Ecken mit der Seltenerdmetall(III)–Sauerstoff-Teilstruktur verbunden sind (Abb. 5.2.2.d). Die einzelnen $[TeO_6]^{6-}$ -Einheiten haben dabei aber untereinander keinen Kontakt, sondern liegen *diskret* in der Struktur vor (Abb. 5.2.2.e). Die Gesamtstruktur der M_2TeO_6 -Vertreter im orthorhombischen *A-Typ* kann daher auch gemäß $M_2[TeO_6]$ formuliert werden.

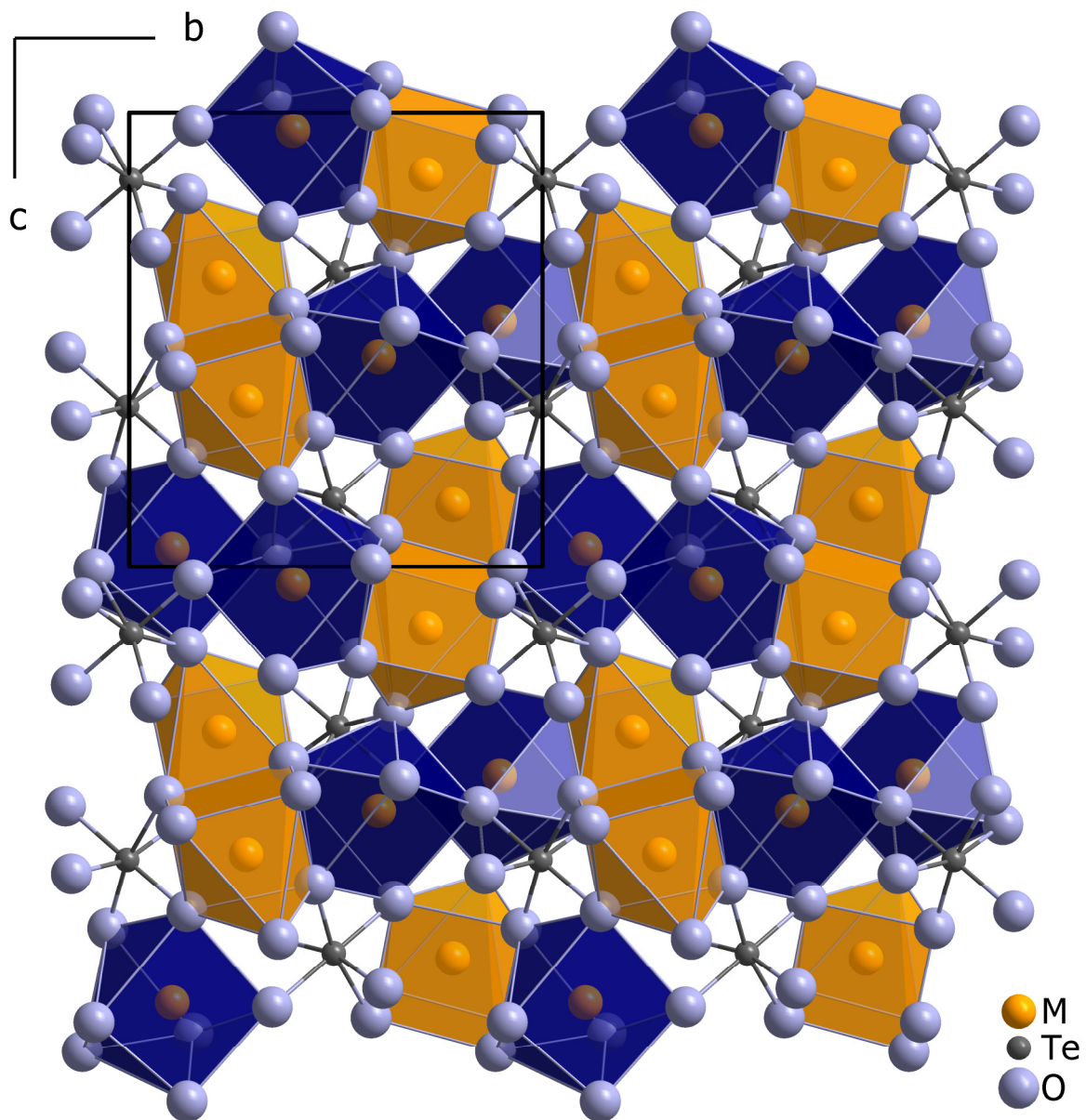


Abb. 5.2.2.d: Gesamtstruktur der M_2TeO_6 -Vertreter im orthorhombischen *A-Typ*. Die Te^{6+} -Kationen besetzen die Kanäle innerhalb des $\frac{3}{\infty} \{[M_2O_6]^{6-}\}$ -Netzwerks und liegen als isolierte $[TeO_6]^{6-}$ -Anionen vor.

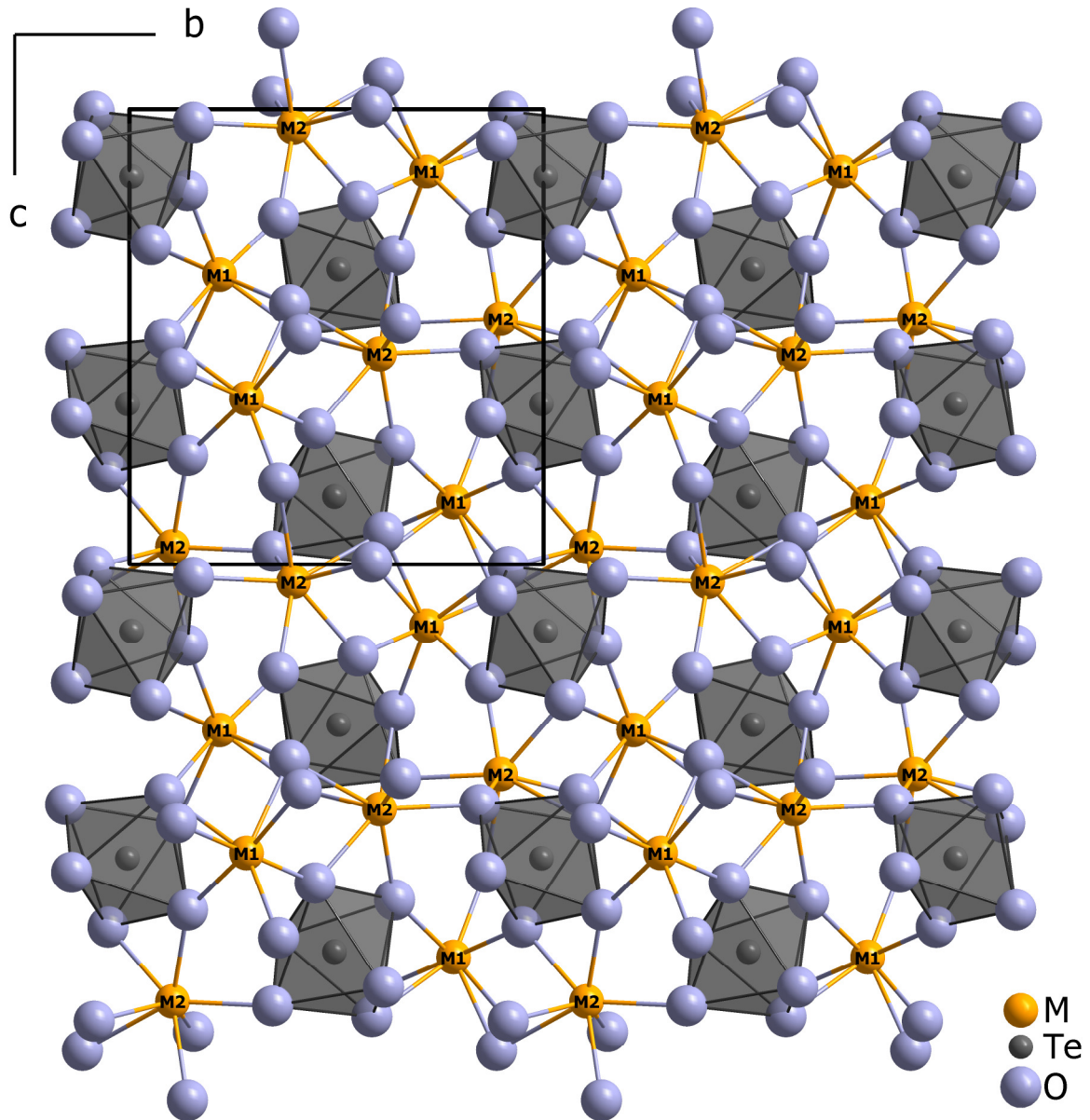


Abb. 5.2.2.e: Gesamtstruktur der M_2TeO_6 -Vertreter im orthorhombischen *A-Typ*. Die einzelnen $[TeO_6]^{6-}$ -Oktaeder liegen *diskret* vor, wodurch die Kristallstruktur auch gemäß $M_2[TeO_6]$ beschrieben werden kann.

5.2.3 Strukturdaten für die M_2TeO_6 -Vertreter (M = Y, Pr, Sm, Eu, Tb, Ho und Tm) im A-Typ

Tabelle 5.2.3.a: Kristallographische Daten für M_2TeO_6 (M = Y, Pr, Sm, Eu, Tb, Ho, Tm) im A-Typ und deren Bestimmung

| Formel | Pr_2TeO_6 | Sm_2TeO_6 | Eu_2TeO_6 |
|--|---|---------------|---------------|
| Kristallsystem | orthorhombisch | | |
| Raumgruppe | $P2_12_12_1$ (Nr. 19) | | |
| Zahl der Formeleinheiten (Z) | 4 | | |
| Gitterparameter, a / pm | 543,86(2) | 535,87(5) | 533,53(5) |
| b / pm | 932,99(3) | 920,75(8) | 917,41(8) |
| c / pm | 1025,32(3) | 1011,94(8) | 1007,33(8) |
| Berechnete Dichte (D_x / $g \cdot cm^{-3}$) | 6,453 | 6,975 | 7,106 |
| Molvolumen (V_m / $cm^3 \cdot mol^{-1}$) | 78,33 | 75,17 | 74,23 |
| Diffraktometer, Wellenlänge | IPDS-I (Fa. STOE & Cie), Mo-K α : $\lambda = 71,07$ pm | | |
| Messbereich ($\pm h$ / $\pm k$ / $\pm l$) | 7 / 12 / 13 | 8 / 14 / 15 | 8 / 13 / 15 |
| Messgrenze (θ_{max} in grad) | 28,1 | 32,9 | 32,9 |
| $F(000)$ | 872 | 896 | 904 |
| Datenreduktion | Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren | | |
| Absorptionskorrektur | numerisch mit <i>X-SHAPE</i> [25] bzw. <i>HABITUS</i> [26] | | |
| Absorptionskoeffizient (μ / mm^{-1}) | 23,95 | 28,96 | 30,95 |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 8516 | 7284 | 7059 |
| Symmetrieunabhängige Reflexe | 1277 | 1863 | 1818 |
| Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | 1243 | 1741 | 1703 |
| R_{int} / R_σ | 0,115 / 0,049 | 0,068 / 0,045 | 0,052 / 0,038 |
| 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)$ | 0,025 / 0,024 | 0,047 / 0,044 | 0,034 / 0,031 |
| wR_2 | 0,061 | 0,118 | 0,071 |
| Flack-x-Parameter [66] | 0,06(4) | -0,01(4) | 0,02(3) |
| Goodness of Fit (GooF) | 1,087 | 1,036 | 1,040 |
| Extinktionskoeffizient (g) | 0,0065(3) | 0,0199(9) | 0,0086(4) |
| Restelektronendichte, $max.$ | 1,65 | 3,64 | 2,11 |
| (ρ in $e^- \cdot 10^{-6} pm^{-3}$) $min.$ | -1,90 | -3,83 | -3,51 |

Tabelle 5.2.3.a: Kristallographische Daten für M_2TeO_6 ($M = Y, Pr, Sm, Eu, Tb, Ho, Tm$) im *A*-Typ und deren Bestimmung (*Fortsetzung*)

| <i>Formel</i> | Tb_2TeO_6 | Ho_2TeO_6 |
|--|---|---------------|
| Kristallsystem | orthorhombisch | |
| Raumgruppe | $P2_12_12_1$ (Nr. 19) | |
| Zahl der Formeleinheiten (<i>Z</i>) | 4 | |
| Gitterparameter, a / pm | 529,22(2) | 525,16(6) |
| b / pm | 910,84(3) | 904,58(7) |
| c / pm | 1002,90(3) | 991,36(8) |
| Berechnete Dichte (D_x / $g \cdot cm^{-3}$) | 7,459 | 7,806 |
| Molvolumen (V_m / $cm^3 \cdot mol^{-1}$) | 72,59 | 70,90 |
| Diffraktometer, Wellenlänge | IPDS-I (Fa. STOE & Cie), Mo-K α : $\lambda = 71,07$ pm | |
| Messbereich ($\pm h$ / $\pm k$ / $\pm l$) | 7 / 12 / 13 | 8 / 13 / 15 |
| Messgrenze (θ_{max} in grad) | 28,1 | 32,9 |
| $F(000)$ | 920 | 936 |
| Datenreduktion | Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren | |
| Absorptionskorrektur | numerisch mit <i>X-SHAPE</i> [25] bzw. <i>HABITUS</i> [26] | |
| Absorptionskoeffizient (μ / mm^{-1}) | 34,97 | 39,37 |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 7666 | 6709 |
| Symmetrieunabhängige Reflexe | 1170 | 1726 |
| Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | 1160 | 1538 |
| R_{int} / R_σ | 0,117 / 0,047 | 0,091 / 0,064 |
| Strukturlösung und -verfeinerung | Programmpaket <i>SHELX-97</i> [29] | |
| Strefaktoren | nach <i>International Tables, Vol. C</i> [65] | |
| R_1 / R_1 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | 0,026 / 0,026 | 0,042 / 0,034 |
| wR_2 | 0,064 | 0,078 |
| <i>Flack-x</i> -Parameter [66] | -0,06(2) | 0,01(2) |
| Goodness of Fit (GooF) | 1,137 | 1,001 |
| Extinktionskoeffizient (g) | 0,0363(9) | 0,0069(4) |
| Restelektronendichte, $max.$ | 2,23 | 2,73 |
| (ρ in $e^- \cdot 10^{-6} pm^{-3}$) $min.$ | -2,23 | -4,63 |

Tabelle 5.2.3.a: Kristallographische Daten für M_2TeO_6 ($M = Y, Pr, Sm, Eu, Tb, Ho, Tm$) im A-Typ und deren Bestimmung (*Fortsetzung*)

| Formel | Y_2TeO_6 | A-Tm ₂ TeO ₆ |
|--|---|------------------------------------|
| Kristallsystem | orthorhombisch | |
| Raumgruppe | $P2_12_12_1$ (Nr. 19) | |
| Zahl der Formeleinheiten (Z) | 4 | |
| Gitterparameter, a / pm | 524,56(4) | 520,24(5) |
| b / pm | 903,61(6) | 898,78(8) |
| c / pm | 993,12(7) | 988,02(9) |
| Berechnete Dichte (D_x / $g \cdot cm^{-3}$) | 5,664 | 8,072 |
| Molvolumen (V_m / $cm^3 \cdot mol^{-1}$) | 70,87 | 69,55 |
| Diffraktometer, Wellenlänge | IPDS-I (Fa. STOE & Cie), Mo-K α : $\lambda = 71,07$ pm | |
| Messbereich ($\pm h / \pm k / \pm l$) | 6 / 12 / 13 | 7 / 13 / 14 |
| Messgrenze (θ_{max} in grad) | 28,3 | 32,9 |
| $F(000)$ | 712 | 952 |
| Datenreduktion | Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren | |
| Absorptionskorrektur | numerisch mit <i>X-SHAPE</i> [25] bzw. <i>HABITUS</i> [26] | |
| Absorptionskoeffizient (μ / mm^{-1}) | 30,55 | 44,29 |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 11534 | 6513 |
| Symmetrieunabhängige Reflexe | 1153 | 1689 |
| Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | 1144 | 1281 |
| R_{int} / R_σ | 0,088 / 0,030 | 0,284 / 0,169 |
| Strukturlösung und -verfeinerung | Programmpaket <i>SHELX-97</i> [29] | |
| Strefaktoren | nach <i>International Tables, Vol. C</i> [65] | |
| R_1 / R_1 mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | 0,020 / 0,019 | 0,131 / 0,106 |
| w R_2 | 0,045 | 0,197 |
| Flack-x-Parameter [66] | -0,01(1) | -0,01(6) |
| Goodness of Fit (GooF) | 1,048 | 1,072 |
| Extinktionskoeffizient (g) | 0,0103(4) | 0,0009(5) |
| Restelektronendichte, $max.$ | 0,84 | 9,53 |
| (ρ in $e^- \cdot 10^{-6} pm^{-3}$) $min.$ | -1,15 | -5,96 |

Tabelle 5.2.3.b: Atomlagen und Koeffizienten der isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} in pm²) für Pr₂TeO₆

| Atom | Wyckoff-Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|--------------|-------------|------------|------------|-----------------|
| Pr1 | 4a | 0,02940(9) | 0,21785(4) | 0,13978(4) | 62(1) |
| Pr2 | 4a | 0,02603(9) | 0,10476(4) | 0,54318(4) | 67(1) |
| Te | 4a | 0,54107(10) | 0,00460(5) | 0,35800(4) | 50(1) |
| O1 | 4a | 0,3331(12) | 0,0573(7) | 0,2164(6) | 99(12) |
| O2 | 4a | 0,3180(12) | 0,3674(6) | 0,2554(5) | 103(13) |
| O3 | 4a | 0,4258(12) | 0,1484(6) | 0,4759(6) | 118(13) |
| O4 | 4a | 0,3052(12) | 0,3605(6) | 0,6763(6) | 88(12) |
| O5 | 4a | 0,2221(12) | 0,1129(6) | 0,9339(6) | 107(12) |
| O6 | 4a | 0,2537(12) | 0,4137(6) | 0,0073(6) | 74(12) |

^{a)} definiert als Temperaturfaktor der Form:

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$$

Tabelle 5.2.3.c: Atomlagen und Koeffizienten der isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} in pm²) für Sm₂TeO₆

| Atom | Wyckoff-Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|--------------|-------------|------------|------------|-----------------|
| Sm1 | 4a | 0,96718(11) | 0,78233(5) | 0,86213(5) | 83(2) |
| Sm2 | 4a | 0,97594(11) | 0,89575(5) | 0,45903(5) | 88(2) |
| Te | 4a | 0,45991(14) | 0,99515(7) | 0,64455(6) | 76(2) |
| O1 | 4a | 0,6650(16) | 0,9480(8) | 0,7900(8) | 102(15) |
| O2 | 4a | 0,6828(18) | 0,6370(9) | 0,7421(8) | 124(15) |
| O3 | 4a | 0,5748(17) | 0,8493(8) | 0,5248(8) | 121(15) |
| O4 | 4a | 0,6951(18) | 0,6402(10) | 0,3247(9) | 150(17) |
| O5 | 4a | 0,7764(16) | 0,8893(9) | 0,0670(8) | 94(13) |
| O6 | 4a | 0,7401(15) | 0,5867(8) | 0,9916(8) | 85(13) |

^{a)} definiert als Temperaturfaktor der Form:

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$$

Tabelle 5.2.3.d: Atomlagen und Koeffizienten der isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} in pm²) für Eu₂TeO₆

| Atom | Wyckoff-Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|--------------|------------|------------|------------|-----------------|
| Eu1 | 4a | 0,96614(8) | 0,78241(4) | 0,86287(4) | 17(1) |
| Eu2 | 4a | 0,97689(7) | 0,89578(4) | 0,45960(4) | 20(1) |
| Te | 4a | 0,46026(9) | 0,99509(5) | 0,64541(5) | 9(1) |
| O1 | 4a | 0,6679(12) | 0,9476(6) | 0,7913(7) | 35(11) |
| O2 | 4a | 0,6836(14) | 0,6393(7) | 0,7413(7) | 78(12) |
| O3 | 4a | 0,5765(13) | 0,8478(6) | 0,5268(7) | 71(12) |
| O4 | 4a | 0,6886(13) | 0,6389(6) | 0,3227(7) | 57(12) |
| O5 | 4a | 0,7736(12) | 0,8884(7) | 0,0678(7) | 58(11) |
| O6 | 4a | 0,7442(11) | 0,5838(6) | 0,9936(6) | 40(11) |

^{a)} definiert als Temperaturfaktor der Form:

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$$

Tabelle 5.2.3.e: Atomlagen und Koeffizienten der isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} in pm^2) für Tb_2TeO_6

| Atom | Wyckoff-Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|--------------|-------------|------------|------------|----------|
| Tb1 | 4a | 0,03486(10) | 0,21735(4) | 0,13656(4) | 77(2) |
| Tb2 | 4a | 0,02206(10) | 0,10404(4) | 0,53961(4) | 81(2) |
| Te | 4a | 0,53990(13) | 0,00503(6) | 0,35352(5) | 66(2) |
| O1 | 4a | 0,3326(15) | 0,0549(7) | 0,2050(7) | 95(14) |
| O2 | 4a | 0,3146(15) | 0,3602(7) | 0,2595(6) | 102(13) |
| O3 | 4a | 0,4146(15) | 0,1526(7) | 0,4722(6) | 110(14) |
| O4 | 4a | 0,3145(15) | 0,3604(7) | 0,6773(7) | 100(14) |
| O5 | 4a | 0,2294(15) | 0,1132(8) | 0,9315(7) | 132(15) |
| O6 | 4a | 0,2550(13) | 0,4164(7) | 0,0058(6) | 82(13) |

^{a)} definiert als Temperaturfaktor der Form:

$$U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$$

Tabelle 5.2.3.f: Atomlagen und Koeffizienten der isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} in pm^2) für Ho_2TeO_6

| Atom | Wyckoff-Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|--------------|-------------|------------|------------|----------|
| Ho1 | 4a | 0,03706(10) | 0,21739(5) | 0,13554(4) | 58(1) |
| Ho2 | 4a | 0,02033(9) | 0,10409(5) | 0,53848(4) | 63(1) |
| Te | 4a | 0,53860(14) | 0,00504(6) | 0,35225(6) | 48(1) |
| O1 | 4a | 0,3344(16) | 0,0514(9) | 0,2022(9) | 92(15) |
| O2 | 4a | 0,3138(17) | 0,3596(10) | 0,2603(8) | 112(16) |
| O3 | 4a | 0,4151(16) | 0,1544(9) | 0,4718(9) | 101(15) |
| O4 | 4a | 0,3153(18) | 0,3587(9) | 0,6787(9) | 114(16) |
| O5 | 4a | 0,2320(14) | 0,1124(9) | 0,9310(8) | 72(14) |
| O6 | 4a | 0,2593(16) | 0,4127(8) | 0,0053(7) | 66(14) |

^{a)} definiert als Temperaturfaktor der Form:

$$U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$$

Tabelle 5.2.3.g: Atomlagen und Koeffizienten der isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} in pm^2) für Y_2TeO_6

| Atom | Wyckoff-Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|--------------|------------|------------|------------|----------|
| Y1 | 4a | 0,96365(9) | 0,78264(5) | 0,86412(5) | 34(1) |
| Y2 | 4a | 0,97989(9) | 0,89613(5) | 0,46119(5) | 42(1) |
| Te | 4a | 0,46169(6) | 0,99489(3) | 0,64760(3) | 26(1) |
| O1 | 4a | 0,6677(8) | 0,9482(4) | 0,7982(4) | 60(7) |
| O2 | 4a | 0,6892(8) | 0,6400(4) | 0,7390(4) | 69(7) |
| O3 | 4a | 0,5869(7) | 0,8457(4) | 0,5287(4) | 54(7) |
| O4 | 4a | 0,6842(7) | 0,6398(4) | 0,3216(4) | 74(7) |
| O5 | 4a | 0,7683(7) | 0,8865(4) | 0,0697(4) | 53(7) |
| O6 | 4a | 0,7414(7) | 0,5853(4) | 0,9950(4) | 53(7) |

^{a)} definiert als Temperaturfaktor der Form:

$$U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$$

Tabelle 5.2.3.h: Atomlagen und Koeffizienten der isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} in pm²) für $A\text{-Tm}_2\text{TeO}_6$

| Atom | Wyckoff-Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|--------------|-----------|-------------|-------------|-----------------|
| Tm1 | 4a | 0,9635(3) | 0,78276(12) | 0,86444(15) | 77(3) |
| Tm2 | 4a | 0,9814(2) | 0,89629(13) | 0,46142(14) | 78(3) |
| Te | 4a | 0,4631(4) | 0,99454(17) | 0,64794(20) | 64(4) |
| O1 | 4a | 0,666(4) | 0,948(3) | 0,803(3) | 91(43) |
| O2 | 4a | 0,687(4) | 0,641(2) | 0,744(3) | 63(40) |
| O3 | 4a | 0,594(4) | 0,844(2) | 0,532(3) | 108(42) |
| O4 | 4a | 0,678(4) | 0,641(2) | 0,321(3) | 60(39) |
| O5 | 4a | 0,759(4) | 0,887(2) | 0,071(3) | 77(41) |
| O6 | 4a | 0,740(4) | 0,583(2) | 0,997(2) | 86(41) |

^{a)} definiert als Temperaturfaktor der Form:

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$$

Tabelle 5.2.3.i: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) in M_2TeO_6 ($\text{M} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Tm}$) im $A\text{-Typ}$

| M_2TeO_6 | | Pr | Sm | Eu | Tb | Ho | Y | Tm |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| M1 | – O1 | 236,4 | 234,2 | 231,3 | 226,7 | 226,3 | 225,3 | 222,5 |
| | – O4 | 236,2 | 236,1 | 232,9 | 230,9 | 228,7 | 228,7 | 225,0 |
| | – O2 | 239,7 | 236,4 | 234,4 | 232,3 | 230,2 | 229,8 | 225,7 |
| | – O5 | 242,0 | 240,0 | 237,4 | 233,7 | 231,5 | 230,7 | 226,1 |
| | – O6 | 245,5 | 240,5 | 240,8 | 238,9 | 234,0 | 234,6 | 232,4 |
| | – O5' | 255,3 | 251,2 | 250,2 | 248,4 | 246,6 | 246,9 | 248,5 |
| | – O6' | 258,3 | 253,8 | 254,1 | 252,1 | 247,8 | 249,6 | 250,4 |
| M2 | – O3 | 231,7 | 229,1 | 228,4 | 222,8 | 222,3 | 221,5 | 218,5 |
| | – O3' | 237,5 | 232,3 | 230,1 | 229,1 | 225,7 | 225,8 | 223,7 |
| | – O2 | 237,2 | 233,7 | 232,7 | 231,3 | 229,3 | 229,4 | 232,1 |
| | – O6 | 240,0 | 237,9 | 232,6 | 229,7 | 230,9 | 229,1 | 225,9 |
| | – O1 | 245,5 | 235,9 | 235,2 | 232,9 | 228,0 | 228,0 | 223,7 |
| | – O4 | 257,1 | 250,6 | 248,7 | 245,3 | 242,7 | 243,1 | 240,8 |
| | – O5 | 269,4 | 263,4 | 262,6 | 261,0 | 258,7 | 259,1 | 255,3 |
| Te | – O1 | 190,5 | 188,7 | 189,1 | 190,2 | 188,2 | 189,3 | 191,0 |
| | – O2 | 190,9 | 189,9 | 190,9 | 190,1 | 189,2 | 190,1 | 186,8 |
| | – O3 | 191,1 | 191,1 | 190,8 | 191,2 | 190,9 | 190,9 | 189,8 |
| | – O4 | 194,2 | 191,4 | 192,8 | 192,6 | 192,9 | 192,2 | 194,4 |
| | – O5 | 196,3 | 193,5 | 194,2 | 194,9 | 193,9 | 193,8 | 194,7 |
| | – O6 | 196,8 | 193,9 | 195,3 | 195,2 | 195,5 | 195,1 | 194,7 |

Tabelle 5.2.3.j: Ausgewählte Winkel (\angle /grad) in M_2TeO_6 (M = Y, Pr, Sm, Eu, Tb, Ho, Tm) im A-Typ

| M_2TeO_6 | Pr | Sm | Eu | Tb | Ho | Y | Tm |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| O1 – Te – O2 | 87,2 | 85,5 | 86,0 | 86,3 | 85,6 | 85,6 | 85,8 |
| O1 – Te – O5 | 90,8 | 91,0 | 90,7 | 91,3 | 91,3 | 91,2 | 91,3 |
| O1 – Te – O3 | 96,1 | 98,4 | 97,7 | 96,7 | 98,0 | 97,8 | 97,5 |
| O1 – Te – O4 | 97,7 | 98,9 | 99,5 | 99,1 | 99,3 | 99,5 | 99,1 |
| O1 – Te – O6 | 169,4 | 167,5 | 168,7 | 169,3 | 167,5 | 168,1 | 168,5 |
| O2 – Te – O6 | 84,6 | 84,7 | 85,1 | 85,2 | 84,6 | 85,1 | 84,6 |
| O2 – Te – O4 | 92,1 | 92,9 | 92,3 | 92,3 | 92,4 | 91,6 | 91,9 |
| O2 – Te – O5 | 98,8 | 99,3 | 98,8 | 98,7 | 99,0 | 99,2 | 98,5 |
| O2 – Te – O3 | 175,5 | 175,0 | 175,2 | 176,3 | 175,6 | 175,5 | 176,1 |
| O3 – Te – O4 | 84,4 | 83,4 | 84,1 | 85,1 | 84,4 | 84,9 | 85,6 |
| O3 – Te – O5 | 84,4 | 83,9 | 84,3 | 83,5 | 83,6 | 83,8 | 83,6 |
| O3 – Te – O6 | 92,6 | 91,9 | 91,6 | 92,1 | 92,2 | 92,0 | 92,4 |
| O4 – Te – O6 | 89,2 | 89,4 | 88,0 | 87,6 | 88,8 | 88,1 | 87,6 |
| O4 – Te – O5 | 166,6 | 164,8 | 165,5 | 165,3 | 165,0 | 165,4 | 165,9 |
| O5 – Te – O6 | 84,0 | 82,9 | 83,7 | 83,7 | 82,7 | 83,0 | 83,9 |

Tabelle 5.2.3.k: Motive der gegenseitigen Zuordnung für M_2TeO_6 im A-Typ

| | O1 | O2 | O3 | O4 | O5 | O6 | CN |
|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|
| M1 | 1/1 | 1/1 | 0/0 | 1/1 | 2/2 | 2/2 | 7 |
| M2 | 1/1 | 1/1 | 2/2 | 1/1 | 1/1 | 1/1 | 7 |
| Te | 1/1 | 1/1 | 1/1 | 1/1 | 1/1 | 1/1 | 6 |
| CN | 3 | 3 | 3 | 3 | 4 | 4 | |

5.2.4 Strukturbeschreibung der M_2TeO_6 -Vertreter im B-Typ

Die Seltenerdmetall(III)-Oxotellurate(VI) mit der *B-Typ*-Struktur des Formeltyps M_2TeO_6 , $B-Tm_2TeO_6$ ($a = 896,37(5)$, $c = 513,16(4)$ pm, $c/a = 0,573$), Lu_2TeO_6 ($a = 891,32(6)$, $c = 506,71(4)$ pm, $c/a = 0,568$) und Sc_2TeO_6 ($a = 874,06(7)$, $c = 479,85(4)$ pm, $c/a = 0,549$) kristallisieren trigonal in der azentrischen Raumgruppe $P321$ (Nr. 150) mit jeweils drei Formeleinheiten pro Elementarzelle (vgl. Tab. 5.2.5.a). Die drei Verbindungen sind isostrukturell mit dem prototypischen Yb_2TeO_6 ($a = 897,4(2)$, $c = 510,3(1)$ pm, $c/a = 0,569$) [171, 174], das repräsentativ für die kleineren Seltenerdmetalle mit der Struktur des Natrium-Hexafluorosilicats Na_2SiF_6 kristallisiert [176]. Die zwei kristallographisch unterschiedlichen M^{3+} -Kationen im *B-Typ* besetzen die *Wyckoff*-Lagen $3e$ (M1) und $3f$ (M2) mit der Lagesymmetrie $.2.$ und sind jeweils verzerrt oktaedrisch von sechs Oxid-Anionen koordiniert (Abb. 5.2.4.a, *oben*). Die Seltenerdmetall(III)-Sauerstoff-Abstände innerhalb der Polyeder sind in Sc_2TeO_6 mit $d(Sc1-O) = 208 - 215$ pm und $d(Sc2-O) = 210 - 216$ pm aufgrund des kleineren Ionenradius der Sc^{3+} -Kationen deutlich kürzer als in Lu_2TeO_6 ($d(Lu1-O) = 219 - 239$ pm und $d(Lu2-O) = 216 - 230$ pm) oder gar $B-Tm_2TeO_6$ ($d(Tm1-O) = 211 - 233$ pm und $d(Tm2-O) = 212 - 237$ pm; vgl. Tab. 5.2.5.e). Das $(Te1)^{6+}$ -Kation auf der speziellen *Wyckoff*-Lage $1a$ weist die höchste Lagesymmetrie ($32.$) auf und ist nur leicht verzerrt oktaedrisch von sechs $(O1)^{2-}$ -Anionen mit Tellur-Sauerstoff-Abständen von $d(Te1-O1) = 197$ pm ($6\times$) in $B-Tm_2TeO_6$, 184 pm ($6\times$) in Lu_2TeO_6 und 190 pm ($6\times$) in Sc_2TeO_6 umgeben. Die $(Te2)^{6+}$ -Kationen (*Wyckoff*-Lage: $2d$, Lagesymmetrie: $3.$) sind von drei $(O2)^{2-}$ - ($d(Te2-O2) = 198$ pm in $B-Tm_2TeO_6$, 190 pm in Lu_2TeO_6 , 192 pm in Sc_2TeO_6) und drei $(O3)^{2-}$ -Anionen ($d(Te2-O3) = 198$ pm in $B-Tm_2TeO_6$, 194 pm in Lu_2TeO_6 , 191 pm in Sc_2TeO_6) ebenfalls quasi-oktaedrisch koordiniert (Abb. 5.2.4.a, *unten*). Die drei kristallographisch unterschiedlichen O^{2-} -Anionen befinden sich allesamt auf der allgemeinen, symmetriefreien Lage $6g$ und bilden eine hexagonal dichteste Kugelpackung aus, die aufgrund der nur trigonalen Symmetrie der Raumgruppe $P321$ leicht verzerrt ist und in der insgesamt die Hälfte der vorhandenen Oktaederlücken durch die Kationen aufgefüllt sind. Eine Zwischenschicht wird dabei zu $1/3$ mit $(M1)^{3+}$ und zu $1/6$ mit $(Te1)^{6+}$, die andere zu $1/3$ mit $(M2)^{3+}$ und zu $1/6$ mit $(Te2)^{6+}$ besetzt. Die $[TeO_6]^{9-}$ -Oktaeder verknüpfen über drei *trans*-diedrisch zueinander stehenden Kanten mit den $[MO_6]^{9-}$ -Oktaedern innerhalb einer Zwischenschicht und über alle sechs Ecken mit den $[MO_6]^{9-}$ -Oktaedern der darüber- und darunterliegenden Schichten (Abb. 5.2.4.a, *unten*). Die $[MO_6]^{9-}$ -Oktaeder selbst sind ebenfalls über alle Ecken mit ihren sechs Nachbarn in den nächsten Zwischenschichten verknüpft, wobei jeweils ein $[(M1)O_6]^{9-}$ -Oktaeder von sechs $[(M2)O_6]^{9-}$ -Oktaedern umgeben ist und umgekehrt (Abb. 5.2.4.a, *oben*).

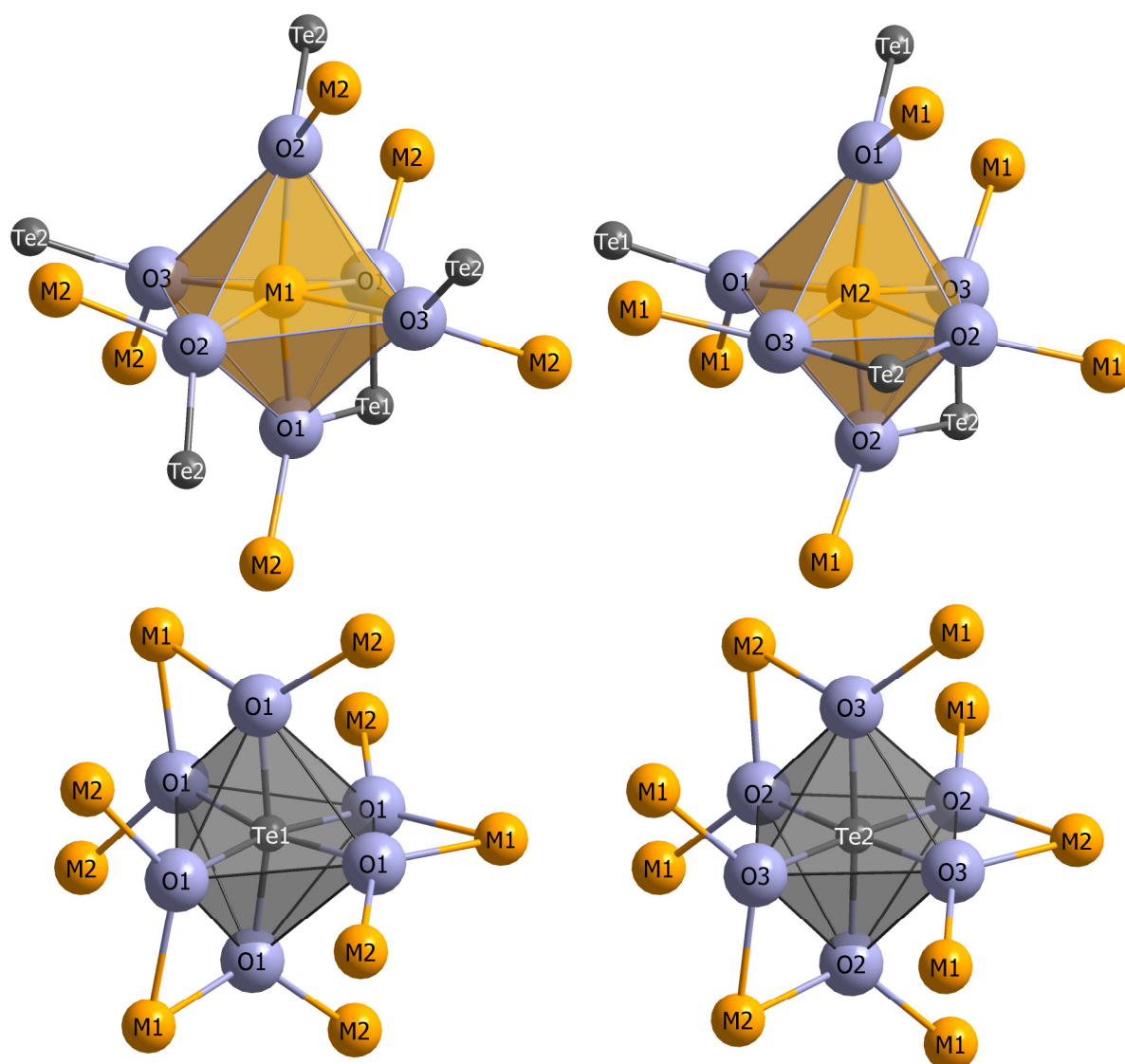


Abb. 5.2.4.a: Koordinationspolyeder der M^{3+} - (*oben*) und Te^{6+} -Kationen (*unten*) sowie deren kationische Umgebungen in den M_2TeO_6 -Vertretern des trigonalen *B*-Typs.

Die Kristallstruktur der M_2TeO_6 -Vertreter im trigonalen *B*-Typ kann somit als eine aufgefüllte β - WCl_6 -Struktur (trigonal, $P\bar{3}m1$) [184] beschrieben werden (Abb. 5.2.4.d, *oben*), wobei die Te^{6+} -Kationen zwanglos die Positionen der W^{6+} -Kationen einnehmen. Der negative Ladungsüberschuss durch die höhergeladenen O^{2-} -Anionen im Formeltyp M_2TeO_6 wird durch den Einbau der M^{3+} -Kationen kompensiert, die weitere $\frac{1}{3}$ der Oktaederlücken in den Zwischenschichten nach Art der $Na_2[SiF_6]$ -Struktur [176] auffüllen (Abb. 5.2.4.d, *unten*). Alternativ kann die Kristallstruktur aber auch gemäß $Te[MO_{6/2}]_2$ als ein dreidimensionales Netzwerk eckenverknüpfter $[MO_6]^{9-}$ -Oktaeder mit den Te^{6+} -Kationen in Kanälen entlang der $[001]$ -Richtung (Abb. 5.2.4.c) beschrieben werden.

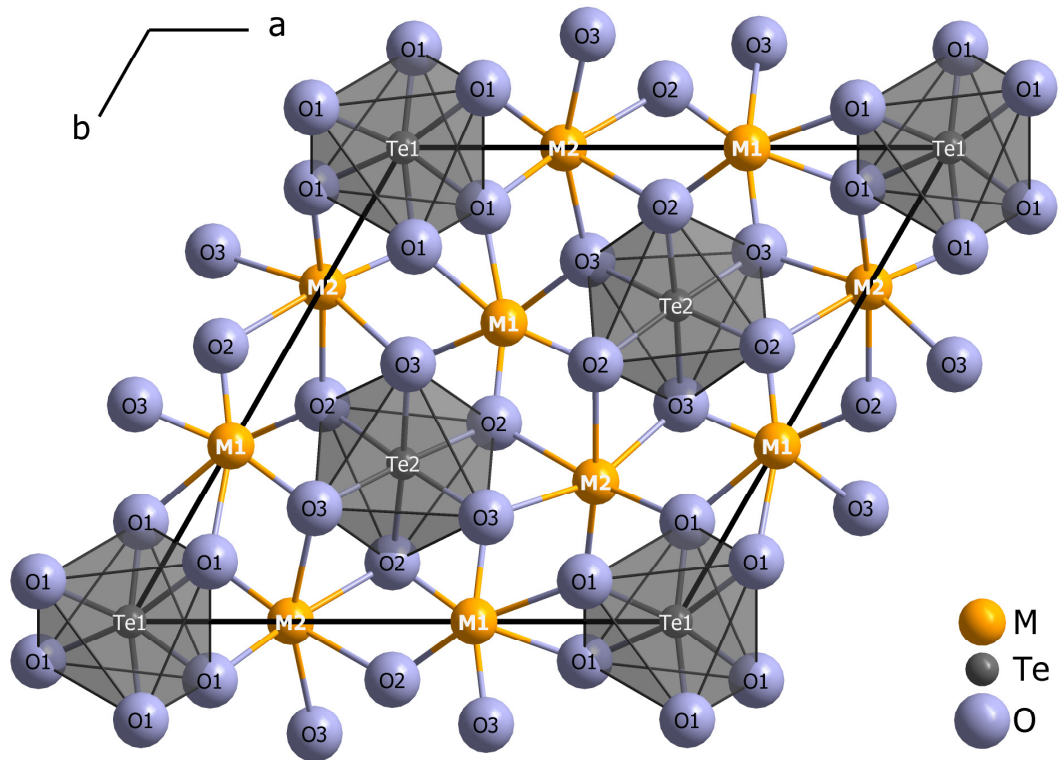


Abb. 5.2.4.b: Projektion einer Elementarzelle der M_2TeO_6 -Vertreter im trigonalen *B-Typ* auf die (001)-Ebene.

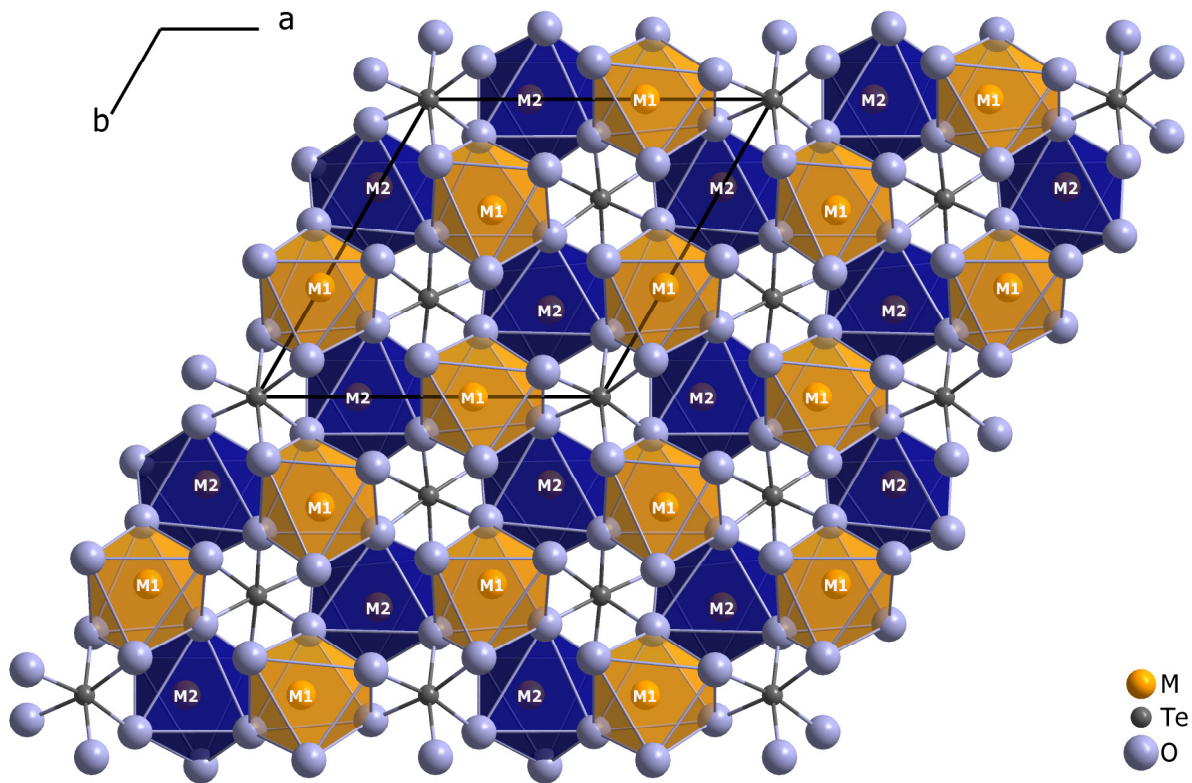


Abb. 5.2.4.c: Die Kristallstruktur der M_2TeO_6 -Vertreter im trigonalen *B-Typ* kann alternativ auch gemäß $Te[MO_6]_2$ beschrieben werden, wobei die Te^{6+} -Kationen die Kanäle entlang der [001]-Richtung des dreidimensionalen Netzwerks aus eckenverknüpften $[MO_6]^{9-}$ -Oktaedern besetzen.

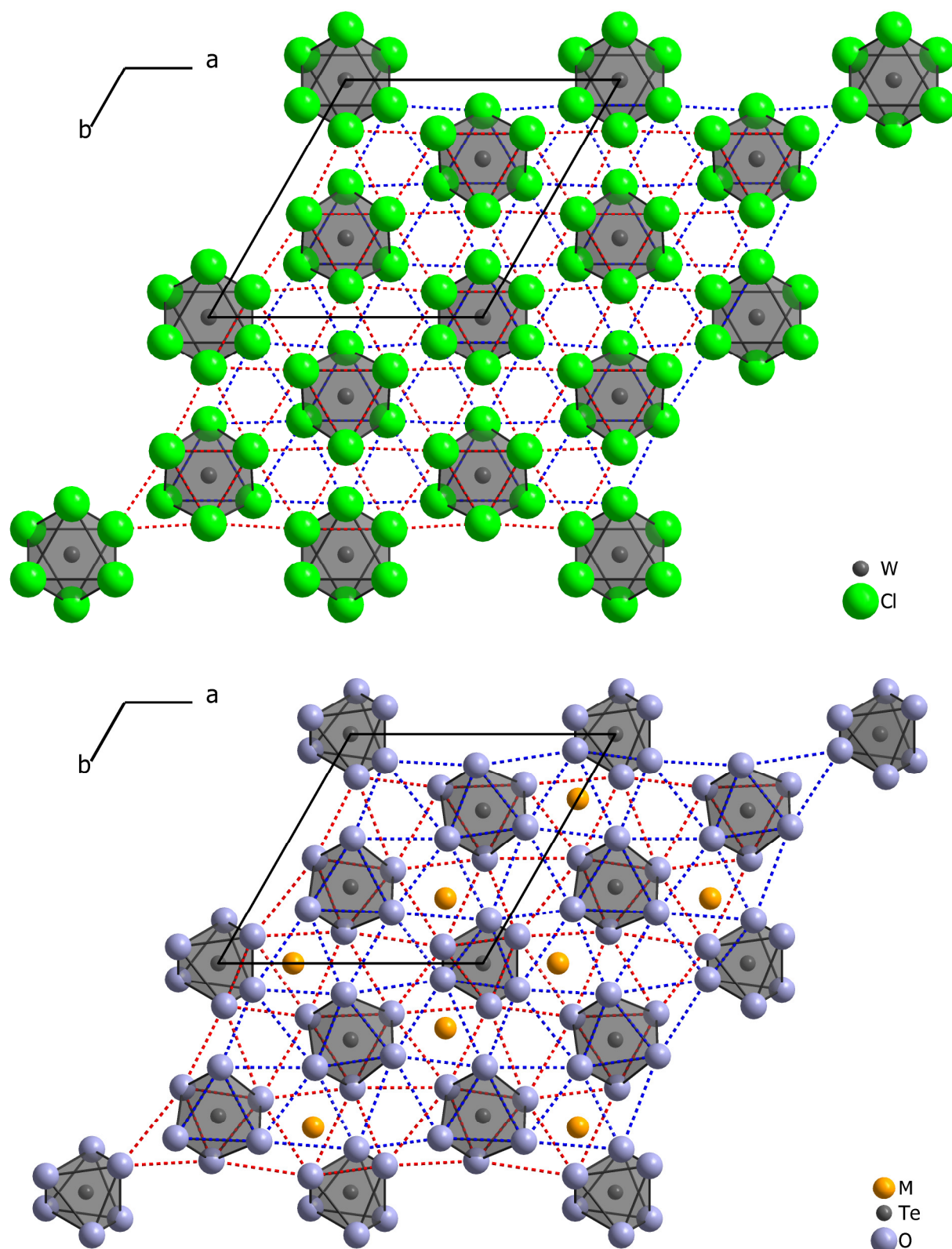


Abb. 5.2.4.d: Vergleich der Kristallstrukturen von $\beta\text{-WCl}_6$ (*oben*) und M_2TeO_6 im trigonalen *B-Typ* (*unten*). Der negative Ladungsüberschuss durch die höhergeladenen O^{2-} -Anionen im Formeltyp M_2TeO_6 wird durch den Einbau von M^{3+} -Kationen kompensiert, die weitere $\frac{1}{3}$ der Oktaederlücken in den Zwischenschichten nach Art der $Na_2[SiF_6]$ -Struktur besetzen.

5.2.5 Strukturdaten für die M_2TeO_6 -Vertreter ($M = Tm, Lu, Sc$) im B-Typ

Tabelle 5.2.5.a: Kristallographische Daten für M_2TeO_6 ($M = Tm, Lu, Sc$) im *B-Typ* und deren Bestimmung

| Formel | <i>B-Tm</i> ₂ TeO ₆ | Lu ₂ TeO ₆ | Sc ₂ TeO ₆ |
|---|--|----------------------------------|----------------------------------|
| Kristallsystem | trigonal | | |
| Raumgruppe | <i>P</i> 321 (Nr. 150) | | |
| Zahl der Formeleinheiten (<i>Z</i>) | 3 | | |
| Gitterparameter, <i>a</i> / pm | 896,37(5) | 892,13(7) | 874,06(7) |
| <i>c</i> / pm | 513,16(4) | 505,72(6) | 479,85(4) |
| Berechnete Dichte ($D_x / g \cdot cm^{-3}$) | 7,833 | 8,197 | 4,919 |
| Molvolumen ($V_m / cm^3 \cdot mol^{-1}$) | 71,68 | 69,97 | 63,73 |
| Diffraktometer, Wellenlänge | κ -CCD (Fa. Nonius), Mo-K α : $\lambda = 71,07$ pm | | |
| Messbereich ($\pm h / \pm k / \pm l$) | 11 / 11 / 6 | 13 / 13 / 7 | 11 / 11 / 6 |
| Messgrenze (θ_{max} in grad) | 28,15 | 32,9 | 28,3 |
| <i>F</i> (000) | 714 | 726 | 426 |
| Datenreduktion | Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren | | |
| Absorptionskorrektur | numerisch mit <i>X-SHAPE</i> [25] bzw. <i>HABITUS</i> [26] | | |
| Absorptionskoeffizient (μ / mm^{-1}) | 42,98 | 48,33 | 9,90 |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 3929 | 5061 | 6528 |
| Symmetrieunabhängige Reflexe | 595 | 875 | 539 |
| Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ | 568 | 823 | 536 |
| R_{int} / R_σ | 0,080 / 0,039 | 0,089 / 0,042 | 0,057 / 0,020 |
| 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)$ | 0,052 / 0,049 | 0,050 / 0,047 | 0,020 / 0,019 |
| w R_2 | 0,116 | 0,117 | 0,043 |
| Flack-x-Parameter [66] | 0,48(2) ^{a)} | 0,48(2) ^{a)} | 0,19(2) |
| Goodness of Fit (GooF) | 1,261 | 0,913 | 1,035 |
| Extinktionskoeffizient (g) | 0,0008(4) | 0,015(1) | 0,078(3) |
| Restelektronendichte, <i>max.</i> | 4,31 | 5,04 | 1,09 |
| (ρ in $e^- \cdot 10^{-6} pm^{-3}$) <i>min.</i> | -4,43 | -5,39 | -1,83 |

^{a)} Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte an einem Inversionszwilling.

Tabelle 5.2.5.b: Atomlagen und Koeffizienten der isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} in pm^2) für $B\text{-Tm}_2\text{TeO}_6$

| Atom | Wyckoff-Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|--------------|-----------|----------|-----------|----------|
| Tm1 | 3e | 0,6181(2) | 0 | 0 | 61(4) |
| Tm2 | 3f | 0,2780(2) | 0 | $1/2$ | 86(4) |
| Te1 | 1a | 0 | 0 | 0 | 35(8) |
| Te2 | 2d | $1/3$ | $2/3$ | 0,5001(6) | 43(6) |
| O1 | 6g | 0,077(3) | 0,873(3) | 0,777(4) | 206(60) |
| O2 | 6g | 0,453(5) | 0,578(4) | 0,719(6) | 393(79) |
| O3 | 6g | 0,219(3) | 0,759(3) | 0,277(5) | 201(56) |

^{a)} definiert als Temperaturfaktor der Form:

$$U_{eq} = 1/3[U_{33} + 4/3(U_{11} + U_{22} - U_{12})]$$

Tabelle 5.2.5.c: Atomlagen und Koeffizienten der isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} in pm^2) für Lu_2TeO_6

| Atom | Wyckoff-Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|--------------|-------------|----------|-----------|----------|
| Lu1 | 3e | 0,62082(11) | 0 | 0 | 33(2) |
| Lu2 | 3f | 0,28334(11) | 0 | $1/2$ | 39(2) |
| Te1 | 1a | 0 | 0 | 0 | 26(4) |
| Te2 | 2d | $1/3$ | $2/3$ | 0,4999(3) | 26(3) |
| O1 | 6g | 0,071(3) | 0,884(3) | 0,779(4) | 398(49) |
| O2 | 6g | 0,457(3) | 0,594(3) | 0,721(4) | 429(59) |
| O3 | 6g | 0,221(3) | 0,765(3) | 0,290(4) | 503(69) |

^{a)} definiert als Temperaturfaktor der Form:

$$U_{eq} = 1/3[U_{33} + 4/3(U_{11} + U_{22} - U_{12})]$$

Tabelle 5.2.5.d: Atomlagen und Koeffizienten der isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter^{a)} (U_{eq} in pm^2) für Sc_2TeO_6

| Atom | Wyckoff-Lage | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|--------------|-------------|-----------|------------|----------|
| Sc1 | 3e | 0,62986(16) | 0 | 0 | 29(3) |
| Sc2 | 3f | 0,29420(17) | 0 | $1/2$ | 33(3) |
| Te1 | 1a | 0 | 0 | 0 | 19(2) |
| Te2 | 2d | $1/3$ | $2/3$ | 0,50123(9) | 25(2) |
| O1 | 6g | 0,0842(6) | 0,8749(6) | 0,7836(7) | 114(9) |
| O2 | 6g | 0,4575(7) | 0,5814(6) | 0,7235(8) | 181(9) |
| O3 | 6g | 0,2192(6) | 0,7618(7) | 0,2781(8) | 154(9) |

^{a)} definiert als Temperaturfaktor der Form:

$$U_{eq} = 1/3[U_{33} + 4/3(U_{11} + U_{22} - U_{12})]$$

Tabelle 5.2.5.e: Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) in M_2TeO_6 ($\text{M} = \text{Tm}, \text{Lu}, \text{Sc}$) im B -Typ

| M_2TeO_6 | Tm | Lu | Sc | | Tm | Lu | Sc |
|--------------------------|-------|-------|-------|---------------|-------|-------|-------|
| M1 – O2 (2×) | 211,1 | 219,3 | 208,4 | M2 – O1 (2×) | 212,1 | 216,1 | 210,0 |
| – O3 (2×) | 230,1 | 227,2 | 213,8 | – O3 (2×) | 226,1 | 216,5 | 212,9 |
| – O1 (2×) | 232,8 | 238,7 | 215,2 | – O2 (2×) | 237,0 | 229,8 | 216,4 |
| Te1 – O1 (6×) | 197,2 | 183,7 | 190,3 | Te2 – O3 (3×) | 197,5 | 189,6 | 191,4 |
| | | | | – O2 (3×) | 197,7 | 194,4 | 191,8 |

Tabelle 5.2.5.f: Ausgewählte Winkel (\angle/grad) in M_2TeO_6 ($\text{M} = \text{Tm}, \text{Lu}, \text{Sc}$) im B -Typ

| M_2TeO_6 | Tm | Lu | Sc | | Tm | Lu | Sc |
|--------------------------|-------|-------|-------|----------------|-------|-------|-------|
| O1–Te1–O1 (3×) | 82,0 | 85,3 | 79,6 | O2–Te2–O3 (3×) | 88,9 | 85,5 | 86,2 |
| O1–Te1–O1 (6×) | 89,6 | 86,9 | 93,1 | O2–Te2–O2 (3×) | 90,8 | 88,8 | 89,9 |
| O1–Te1–O1 (3×) | 100,2 | 102,3 | 95,2 | O2–Te2–O3 (3×) | 90,6 | 92,9 | 91,8 |
| O1–Te1–O1 (3×) | 167,0 | 167,6 | 169,2 | O3–Te2–O3 (3×) | 89,7 | 93,0 | 92,1 |
| | | | | O2–Te2–O3 (3×) | 178,6 | 173,9 | 177,4 |

Tabelle 5.2.5.g: Motive der gegenseitigen Zuordnung für M_2TeO_6 im B -Typ

| | O1 | O2 | O3 | CN |
|-----|-----|-----|-----|----|
| M1 | 2/1 | 2/1 | 2/1 | 6 |
| M2 | 2/1 | 2/1 | 2/1 | 6 |
| Te1 | 6/1 | 0/0 | 0/0 | 6 |
| Te2 | 0/0 | 3/1 | 3/1 | 6 |
| CN | 3 | 3 | 3 | |

5.2.6 Strukturvergleich des A- und B-Typs des Formeltyps M_2TeO_6

Die Te^{6+} -Kationen befinden sich in beiden Strukturtypen jeweils in sechsfacher Sauerstoffumgebung in Form von isolierten $[TeO_6]^{6-}$ -Oktaedern und haben damit im Gegensatz zu den Te^{4+} -Kationen in den ternären Seltenerdmetall(III)-Oxotelluraten(IV) (vgl. Kap. 3) im Formeltyp $M_2[TeO_6]$ eine geschlossene Koordinationssphäre. Durch das Fehlen von freien Elektronenpaaren (*lone pairs*) an den Te^{6+} -Kationen weisen die Kristallstrukturen des *A*- und *B*-Typs für die Zusammensetzung M_2TeO_6 auch keine für die Unterbringung stereochemisch aktiver Elektronenpaare notwendigen Zwischenräume auf und erscheinen dadurch insgesamt dichter gepackt. Die mittleren Tellur–Sauerstoff-Abstände innerhalb der Komplexanionen unterscheiden sich dagegen kaum. Die primär ψ^1 -tetraedrischen Oxotellurat(IV)-Anionen $[TeO_3]^{2-}$ in den Seltenerdmetall(III)-Oxotelluraten(IV) weisen mit Abständen von $d(Te^{4+}-O^{2-}) = 184 - 204$ pm nahezu identische Mittelwerte wie die oktaedrischen Oxotellurat(VI)-Anionen $[TeO_6]^{6-}$ mit $d(Te^{6+}-O^{2-}) = 184 - 197$ pm auf. Auffällig ist lediglich, dass die Abstände im Falle der Oxotellurat(VI)-Anionen viel gleichmäßiger sind, was sich jedoch auch durch das Fehlen sekundärer $Te^{4+} \cdots O^{2-}$ -Kontakte, die bei den Seltenerdmetall(III)-Oxotelluraten(IV) in aller Regel auftreten, erklären lässt. Der Übergang vom *A*- zum *B*-Typ der M_2TeO_6 -Vertreter lässt sich anhand des kleiner werdenden Ionenradius der M^{3+} -Kationen in Folge der Lanthanidenkontraktion und dem damit verbundenen geringeren Koordinationsbedarf nachvollziehen. Während im *A*-Typ mit $M = Y, La - Nd$ und $Sm - Tm$ die Seltenerdmetall(III)-Kationen jeweils siebenfach von Sauerstoff umgeben sind, reduziert sich die Koordinationszahl im *B*-Typ mit $M = Sc, Tm - Lu$ auf sechs Sauerstoffatome, wodurch hier die M^{3+} -Kationen analog zu den Te^{6+} -Kationen ebenfalls oktaedrisch umgeben sind. Dies ermöglicht die Ausbildung einer (hexagonal) dichtesten Kugelpackung aus O^{2-} -Anionen mit den Kationen in der Hälfte der Oktaederlücken ($1/3 M^{3+}$ und $1/6 Te^{6+}$) und damit eine Symmetriehöherung von orthorhombisch im *A*-Typ ($P2_12_12_1$) zu trigonal im *B*-Typ ($P321$). Mit Tm_2TeO_6 konnte zudem erstmals ein Vertreter in beiden Strukturtypen einkristallin erhalten werden, während für Yb_2TeO_6 zumindest ein Hinweis auf eine Existenz im *A*-Typ durch Pulveruntersuchungen gegeben ist. Zukünftige thermische Analysen an diesen Verbindungen könnten dabei Aufschluss über die temperaturabhängigen Stabilitätsbereiche der beiden Phasen geben.

Tabelle 5.2.6.a: Übersicht der einkristallin bekannten M_2TeO_6 -Vertreter ($M = Y, La, Pr, Nd, Sm - Tb, Ho, Tm$) im orthorhombischen *A-Typ* (Raumgruppe $P2_12_12_1, Z = 4$)

| | Gitterparameter | | | Molvolumen (cm^3/mol) |
|-----------------------|-----------------|-----------|------------|------------------------------|
| | a / pm | b / pm | c / pm | |
| La_2TeO_6 [171] | 551,0(1) | 944,1(2) | 1038,7(3) | 81,35 |
| Pr_2TeO_6 | 543,86(2) | 932,99(3) | 1025,32(3) | 78,33 |
| Nd_2TeO_6 [173] | 541,63(4) | 929,82(8) | 1020,61(9) | 77,38 |
| Sm_2TeO_6 | 535,87(5) | 920,75(8) | 1011,94(8) | 75,17 |
| Eu_2TeO_6 [185] | 533,53(5) | 917,41(8) | 1007,33(8) | 74,23 |
| Gd_2TeO_6 [172] | 532,52(4) | 916,03(8) | 1004,60(9) | 73,78 |
| Tb_2TeO_6 | 529,22(2) | 910,84(3) | 1002,90(3) | 72,59 |
| Ho_2TeO_6 | 525,16(6) | 904,58(7) | 991,36(8) | 70,90 |
| Y_2TeO_6 [186] | 524,56(4) | 903,61(6) | 993,12(7) | 70,87 |
| <i>A-Tm</i> $_2TeO_6$ | 520,24(5) | 898,78(8) | 988,02(9) | 69,55 |

Tabelle 5.2.6.b: Übersicht der einkristallin bekannten M_2TeO_6 -Vertreter ($M = Sc, Tm - Lu$) im trigonalen *B-Typ* (Raumgruppe $P321, Z = 3$)

| | Gitterparameter | | | Molvolumen (cm^3/mol) |
|-----------------------|-----------------|-----------|---------|------------------------------|
| | a / pm | c / pm | c / a | |
| <i>B-Tm</i> $_2TeO_6$ | 896,37(5) | 513,16(4) | 0,573 | 71,68 |
| Yb_2TeO_6 [171] | 897,4(2) | 510,3(1) | 0,569 | 71,44 |
| Lu_2TeO_6 [182] | 892,13(7) | 505,72(6) | 0,567 | 69,97 |
| Sc_2TeO_6 [89] | 874,06(7) | 479,85(4) | 0,549 | 63,73 |