



Das erste
Alkalimetall-Lanthanoid(III)-Iodid-Oxotellurat(IV):
 $\text{Na}_2\text{Lu}_3\text{I}_3[\text{TeO}_3]_4$

Sabine Zitzer, Thomas Schleid

► To cite this version:

Sabine Zitzer, Thomas Schleid. Das erste Alkalimetall-Lanthanoid(III)-Iodid-Oxotellurat(IV): $\text{Na}_2\text{Lu}_3\text{I}_3[\text{TeO}_3]_4$. Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2010, 10.1002/zaac.201000014 . hal-00599856

HAL Id: hal-00599856

<https://hal.science/hal-00599856>

Submitted on 11 Jun 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Zeitschrift für Anorganische und
Allgemeine Chemie

**Das erste Alkalimetall-Lanthanoid(III)-Iodid-
Oxotellurat(IV): Na₂Lu₃I₃[TeO₃]₄**

Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.201000014.R1
Wiley - Manuscript type:	Article
Date Submitted by the Author:	04-Mar-2010
Complete List of Authors:	Zitzer, Sabine; Universitaet Stuttgart, Institut fuer Anorganische Chemie Schleid, Thomas; Universitaet Stuttgart, Institut fuer Anorganische Chemie
Keywords:	Sodium, Lutetium, Iodides, Oxotellurates(IV), Crystal Structure



Das erste Alkalimetall-Lanthanoid(III)-Iodid-Oxotellurat(IV): $\text{Na}_2\text{Lu}_3\text{I}_3[\text{TeO}_3]_4$

The First Alkali-Metal Lanthanoid(III) Iodide Oxotellurate(IV):
 $\text{Na}_2\text{Lu}_3\text{I}_3[\text{TeO}_3]_4$

Sabine Zitzer und Thomas Schleid*

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Professor Rüdiger Kniep zum 65. Geburtstag gewidmet

Bei der Redaktion eingegangen am

2010.

* Prof. Dr. Thomas Schleid

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart

Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart

Telefax: +49(0)711 / 685-64241

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

Abstract. Colourless platelets of $\text{Na}_2\text{Lu}_3\text{I}_3[\text{TeO}_3]_4$ were obtained within five days at 775 °C by the reaction of Lu_2O_3 and TeO_2 in a 3 : 8 molar ratio with NaI added in excess as both fluxing agent and reactant in evacuated silica ampoules. It crystallizes in the monoclinic space group $P2/c$ with the lattice parameters $a = 921.69(5)$, $b = 552.71(3)$, $c = 1664.37(9)$ pm, $\beta = 90.218(4)^\circ$ and $Z = 2$. The crystal structure of $\text{Na}_2\text{Lu}_3\text{I}_3[\text{TeO}_3]_4$ exhibits two crystallographically different Lu^{3+} cations, both coordinated by eight O^{2-} anions as square antiprisms. These polyhedra are interconnected via four common edges to build up ${}^2_{\infty}\{[\text{LuO}_{8/2}^{\text{e}}]^{5-}\}$ layers (e = edge-linking) parallel to (100). Furthermore, the crystal structure includes a crystallographically unique Na^+ cation surrounded by four O^{2-} and four Γ^- anions also in the shape of a square antiprism. These polyhedra connect via common $(\text{I}2)^-\cdots(\text{I}2)^-$ edges in generating ${}^1_{\infty}\{[\text{Na}_2\text{O}_8\text{I}_4^{\text{e}}]^{18-}\}$ double-strands that are further linked by $(\text{I}1)^-$ vertices to result in the formation of ${}^2_{\infty}\{[\text{Na}_2\text{O}_8\text{I}_3^{\text{e,v}}]^{17-}\}$ layers (v = vertex-linking) spreading out parallel to (100) as well. Thus, the crystal structure contains two crystallographically distinct Γ^- anions, of which $(\text{I}1)^-$ is coordinated nearly linear ($\angle(\text{Na}-\text{I}1-\text{Na}) = 179.6^\circ$) by two Na^+ cations, whereas $(\text{I}2)^-$ has contact to three of them displaying a distance of 114 pm from the triangular $(\text{Na}^+)_3$ plane. The crystal structure of $\text{Na}_2\text{Lu}_3\text{I}_3[\text{TeO}_3]_4$ is completed by two crystallographically independent Te^{4+} cations that show stereochemically active *non-bonding* electron pairs ("*lone pairs*") and are located above and below the ${}^2_{\infty}\{[\text{LuO}_{8/2}^{\text{e}}]^{5-}\}$ layers forming isolated ψ^1 -tetrahedral $[\text{TeO}_3]^{2-}$ anions ($d(\text{Te}-\text{O}) = 188 - 190$ pm) with all oxygen atoms.

Keywords: Sodium, Lutetium, Iodides, Oxotellurates(IV), Crystal Structure.

Einleitung

Halogenid-Derivate von Lanthanoid(III)-Oxotelluraten(IV) werden schon seit längerer Zeit erforscht, stellen aber dennoch eher eine Seltenheit dar. Zu jenen Verbindungen, die ausschließlich anionisch derivatisiert sind, zählen etwa HoClTeO_3 [1], NdXTeO_3 ($X = \text{Cl}$ und Br) [2] und MClTe_2O_5 ($M = \text{Nd}$ und Gd) [3], $\text{HoClTe}_2\text{O}_5$ [4] sowie die sehr halogenidarmen Vertreter $\text{Ho}_{11}\text{ClTe}_{16}\text{O}_{48}$ [5], $\text{Y}_{11}\text{ClTe}_{16}\text{O}_{48}$ [6], $\text{Y}_6\text{Br}_4\text{Te}_{11}\text{O}_{29}$ [7] und $\text{Nd}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_2$ [8]. Darüber hinaus kennt man bereits auch einige gleichzeitig kationisch und anionisch derivatisierte Oxotellurate(IV), bei denen zusätzlich zu den Halogenid-Anionen noch Übergangsmetall-Kationen in die Strukturen eingebaut werden, wie z. B. $\text{CuMX}[\text{TeO}_3]_2$ ($M = \text{Dy}$ und Er mit $X = \text{Cl}$; $M = \text{Er}$ mit $X = \text{Br}$), $\text{CuDy}_2\text{Br}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ und $\text{MnSm}_2\text{Cl}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ oder $\text{CuNd}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_5$ [9].

Reine Alkalimetall-Derivate von Lanthanoid(III)-Oxotelluraten(IV) sind dagegen bislang unbekannt, allerdings wurden solche Verbindungen von Lanthanoid(III)-Oxotelluraten(VI) beschrieben, die zusätzlich zu einem Alkali- auch noch ein Erdalkalimetall-Kation in der Kristallstruktur aufweisen, z. B. $\text{LiEAPr}[\text{TeO}_6]$ ($EA = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), $\text{LiSrEu}[\text{TeO}_6]$ sowie $\text{AMgLa}[\text{TeO}_6]$ und $\text{ABaLa}[\text{TeO}_6]$ [10, 11] ($A = \text{Li}$ und Na). Die einzige Verbindung, die ausschließlich durch Alkalimetall-Kationen derivatisiert wird, ist das Kalium-Cer(IV)-Oxotellurat(VI) $\text{K}_2\text{CeTe}_3\text{O}_{12}$ [12]. Somit sind Kristallstrukturen, die Alkalimetall-Kationen, Iodid-Anionen oder gar deren Kombinationen enthalten, unter den Lanthanoid(III)-Oxotelluraten(IV) noch gänzlich unbeschrieben und die Titelverbindung $\text{Na}_2\text{Lu}_3\text{I}_3[\text{TeO}_3]_4$ stellt den ersten Vertreter hierfür dar.

Experimentelles

Einkristalle von $\text{Na}_2\text{Lu}_3\text{I}_3[\text{TeO}_3]_4$ sind durch die Umsetzung von Lu_2O_3 (99,9 %, ChemPur, Karlsruhe) und TeO_2 (99,9995 %, Alfa Aesar, Karlsruhe) im molaren Verhältnis von 3 : 8 mit NaI (Suprapur, Merck, Darmstadt) im Überschuss als Flussmittel und Reaktand zu erhalten. Die Edukte werden dazu in evakuierten Kieselglasampullen für vier Tage im Muffelofen bei 775 °C getempert. Im Anschluss lässt man zur besseren Kristallisation innerhalb von 45 h langsam auf 500 °C abkühlen, um danach bei abgeschaltetem Ofen Raumtemperatur zu erreichen. Unter dem Mikroskop fallen farblose Einkristalle der Titelverbindung mit plättchenförmigem Habitus auf, die sehr feuchtigkeitunbeständig sind, jedoch unter getrocknetem Paraffinöl problemlos selektierbar sind.

Die Strukturbestimmung erfolgte anhand röntgendiffraktometrischer Einkristalldaten (κ -CCD Röntgendiffraktometer; Bruker-Nonius). Die Strukturlösung und -verfeinerung gelang mit Hilfe des Programmpakets SHELX-97 [13] mittels Direkter Methoden. Eine numerische Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm X-SHAPE auf der Basis des Programms HABITUS [14] durchgeführt. Die Visualisierung der Kristallstruktur erfolgte mit dem Programm DIAMOND [15]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-420167 beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), erhalten werden. Die Tabellen 1 – 4 enthalten weitere Einzelheiten zur Strukturlösung und -verfeinerung sowie die Atomlagen, die anisotropen Temperaturfaktoren, ausgewählte interatomare Abstände und Winkel sowie die Motive der gegenseitigen Zuordnung [17] der beteiligten Atome.

Das Rohprodukt wurde auch mit Hilfe von röntgenographischen Pulverbeugungsmethoden untersucht (Pulverdiffraktometer STADI P, Fa. Stoe; Germanium-monochromatisierte Cu-K α -Strahlung: $\lambda = 154,1$ pm), wobei als kristalline Nebenphasen nur noch NaI und β -TeO₂ [23] detektierbar waren.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Titelverbindung Na₂Lu₃I₃[TeO₃]₄ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P2/c* (Nr. 13) mit den Gitterparametern $a = 921,69(5)$, $b = 552,71(3)$, $c = 1664,37(9)$ pm, $\beta = 90,218(4)^\circ$ und $Z = 2$. In der Kristallstruktur liegen zwei kristallographisch unterschiedliche Lu³⁺-Kationen vor, die beide achtfach von Sauerstoffatomen in Form von quadratischen Antiprismen umgeben sind (Abb. 1, oben). Die Abstände im [(Lu1)O₈]¹³⁻-Polyeder betragen $d((\text{Lu1})^{3+}-\text{O}^{2-}) = 226 - 248$ pm (Tab. 4) mit ECoN(Lu1) = 7,69 (nach Hoppe: ECoN = Effective Coordination Number [17]), für die [(Lu2)O₈]¹³⁻-Polyeder ergeben sich Abstände von $d((\text{Lu2})^{3+}-\text{O}^{2-}) = 228 - 246$ pm (Tab. 4) mit ECoN(Lu2) = 7,82. Im Vergleich zu dem binären Oxid Lu₂O₃ im *C*-Typ, bei dem die Lu³⁺-O²⁻-Abstände zwischen 221 und 225 pm [18] liegen, überstreichen die Werte in Na₂Lu₃I₃[TeO₃]₄ also einen etwas größeren Bereich. Dies lässt sich wohl darauf zurückführen, dass die Lu³⁺-Kationen in *C*-Lu₂O₃ mit *Bixbyit*-Struktur von nur sechs Sauerstoffatomen koordiniert werden, die dementsprechend näher an die Zentralteilchen heranrücken können. Die Polyeder um (Lu1)³⁺ und (Lu2)³⁺ verknüpfen zunächst über zwei Kanten zu trimeren Grundbaueinheiten $\infty^0\{[(\text{Lu1})(\text{Lu2})_2\text{O}_{16/1}^t\text{O}_{8/2}^k]^{31-}\}$ (t = terminal, k = kantenverknüpfend), die durch weitere Kantenverknüpfung $\infty^1\{[(\text{Lu1})_2(\text{Lu2})_4\text{O}_{16/1}^t\text{O}_{20/2}^k]^{24-}\}$ -Stränge ergeben. Diese

Kettenpolymere sind nochmals so über gemeinsame Kanten kondensiert, dass jedes $[\text{LuO}_8]^{13-}$ -Polyeder über vier Kanten mit anderen verbunden ist und sich damit eine $\infty\{[\text{LuO}_{8/2}^k]^{5-}\}$ -Schicht parallel (100) ausbildet (Abb. 2). Darin wird ein jedes $[(\text{Lu1})\text{O}_8]^{13-}$ -Polyeder von vier $[(\text{Lu2})\text{O}_8]^{13-}$ -Einheiten, umgekehrt aber die quadratischen Antiprismen $[(\text{Lu2})\text{O}_8]^{13-}$ von je zwei $[(\text{Lu1})\text{O}_8]^{13-}$ - und $[(\text{Lu2})\text{O}_8]^{13-}$ -Polyedern umgeben. Zudem weist die Kristallstruktur noch kristallographisch singuläre Na^+ -Kationen auf, die von je vier O^{2-} - und Γ^- -Anionen in Form von quadratischen Antiprismen $[\text{NaO}_4\text{I}_4]^{11-}$ (Abb. 1, unten) in Abständen von $d(\text{Na}^+-\text{O}^{2-}) = 224 - 290$ pm und $d(\text{Na}^+-\Gamma) = 329 - 338$ pm (Tab. 4) koordiniert sind. Bei der Betrachtung von Literaturwerten für das binäre Oxid Na_2O [19] mit $d(\text{Na}^+-\text{O}^{2-}) = 241$ pm (4×) und das binäre Iodid NaI [20] mit $d(\text{Na}^+-\Gamma) = 324$ pm (6×), aber auch das gleichzeitig Oxid- und Iodid-Anionen enthaltende Natrium-Oxidiodid Na_4OI_2 [21], das Werte von $d(\text{Na}^+-\text{O}^{2-}) = 234 - 248$ pm sowie $d(\text{Na}^+-\Gamma) = 324 - 331$ pm aufweist, fällt auf, dass zwar die $\text{Na}^+-\Gamma$ -Abstände in $\text{Na}_2\text{Lu}_3\text{I}_3[\text{TeO}_3]_4$ im gleichen Bereich liegen wie die in der Literatur angegebenen, zwei Werte für die $\text{Na}^+-\text{O}^{2-}$ -Abstände (277 und 290 pm, Tab. 4) jedoch recht weit darüber hinaus gehen. Dieser Sachverhalt spiegelt sich auch in dem kleinen Wert für $\text{ECoN}(\text{Na}^+)$ von 6,31 wider, der durch die quadratisch-prismatische Gesamtkoordination eigentlich einen Zahlenwert von etwa *acht* annehmen sollte. Entsprechend geringe Individualbeiträge ($\delta\text{-ECoN} = 0,22$ bzw. 0,10) werden daher von den weiter entfernten O^{2-} -Anionen zum ECoN -Gesamtwert geleistet. Die $[\text{NaO}_4\text{I}_4]^{11-}$ -Polyeder verknüpfen über jeweils zwei gemeinsame $(\text{I}2)^-\cdots(\text{I}2)^-$ -Kanten zu $\infty\{[\text{Na}_2\text{O}_{8/1}^t\{(\text{I}1)_{1/1}^t(\text{I}2)_{3/3}^k\}_2]^{18-}\}$ -Doppelsträngen entlang [010], wobei diese wiederum durch Eckenverknüpfung über $(\text{I}1)^-$ -Anionen $\infty\{[\text{Na}_2\text{O}_{8/1}^t\{(\text{I}1)_{1/2}^e(\text{I}2)_{3/3}^k\}_2]^{17-}\}$ -Schichten (e = eckenverknüpfend; Abb. 3) parallel (100) ausbilden. Die so entstandenen

natriumhaltigen Schichten kommen nun dergestalt ober- und unterhalb der $\frac{2}{\infty}\{[\text{LuO}_{8/2}^{\text{k}}]^{5-}\}$ -Schichten zu liegen, dass die Na^+ -Kationen nun die Lücken innerhalb letzterer besetzen. Demnach müssen in der Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{Lu}_3\text{I}_3[\text{TeO}_3]_4$ zwei kristallographisch unabhängige Γ -Anionen vorhanden sein. Im Falle von $(\text{I1})^-$ koordinieren zwei Na^+ -Kationen nahezu linear (Tab. 4), um $(\text{I2})^-$ bilden drei Na^+ -Kationen ein Dreieck, aus dessen Ebene $(\text{I2})^-$ um etwa 114 pm ausgelenkt ist. Die Γ -Anionen kommen in der Kristallstruktur so zu liegen, dass sie in (100) etwa die gleichen Positionen besetzen wie die Lu^{3+} -Kationen, zu diesen jedoch um $\frac{1}{2}$ entlang [100] verschoben sind (Abb. 6) und damit *keinen* koordinativen Kontakt mit ihnen unterhalten können. Die beiden in der Kristallstruktur ebenfalls enthaltenen und kristallographisch unterschiedlichen Te^{4+} -Kationen dekorieren, ebenso wie die Na^+ -Kationen, oberhalb und unterhalb der $\frac{2}{\infty}\{[\text{LuO}_{8/2}^{\text{k}}]^{5-}\}$ -Schichten deren noch verfügbare Lücken. Die Lücken dieser Schichten werden somit vollständig durch Te^{4+} - und Na^+ -Kationen im Verhältnis 2 : 1 besetzt. Längs [001] betrachtet (Abb. 2), folgen dabei auf eine Reihe mit vollständiger Te^{4+} -Belegung zwei Reihen, die sowohl mit Te^{4+} - als auch Na^+ -Kationen versehen sind. Die Te^{4+} -Kationen bilden mit jeweils drei O^{2-} -Anionen isolierte ψ^1 -tetraedrische $[\text{TeO}_3]^{2-}$ -Einheiten ($d(\text{Te}^{4+}-\text{O}^{2-}) = 188 - 190$ pm, Tab. 4) mit stereochemisch aktivem *nicht*-bindendem Elektronenpaar aus, welche die Kristallstruktur letztlich komplettieren, wobei die "lone pairs" stets in die Freiräume zwischen den $\frac{2}{\infty}\{[\text{LuO}_{8/2}^{\text{k}}]^{5-}\}$ - und den $\frac{2}{\infty}\{[\text{Na}_2\text{O}_8^{\text{t}}\text{I}_3^{\text{k,e}}]^{17-}\}$ -Schichten zeigen (Abb. 6).

Vergleicht man die Literaturdaten der binären Telluroxide TeO_2 (α - TeO_2 : $d(\text{Te}^{4+}-\text{O}^{2-}) = 190 - 209$ pm [22], β - TeO_2 : $d(\text{Te}^{4+}-\text{O}^{2-}) = 188 - 220$ pm [23], $\text{CN}(\text{Te}^{4+}) = 4$) und TeO_3 ($d(\text{Te}^{6+}-\text{O}^{2-}) = 192$ pm, $6\times$) [24], die allesamt kürzeste Te–O-Abstände von rund 190 pm aufweisen, so liegen die Werte für $\text{Na}_2\text{Lu}_3\text{I}_3[\text{TeO}_3]_4$ ebenfalls gut in diesem Bereich, fallen

aber geringfügig kleiner aus, weil kondensierte Netzwerke in den binären Oxiden isolierten ψ^1 -Tetraedern in $\text{Na}_2\text{Lu}_3\text{I}_3[\text{TeO}_3]_4$ gegenübergestellt werden. Letztere reflektieren mit O–Te–O-Winkeln zwischen 87 und 103° (vgl. Tab. 4) einen höheren p-Charakter in den Te–O-Bindungen als man für ein ideal sp^3 -hybridisiertes Te^{4+} -Zentralkation mit $109,5^\circ$ erwarten würde und auch deren Auslenkungen von $102 - 105$ pm aus den zugehörigen $(\text{O}^{2-})_3$ -Dreiecksebenen folgen diesem Trend. Dies wird besonders deutlich im Vergleich mit dem fast unverzerrten ψ^1 -Tetraeder $[(\text{I}2)\text{Na}_3]^{2+}$ ($d(\text{I}2\text{--Na}) = 336 - 338$ pm; $\angle(\text{Na}\text{--I}2\text{--Na}) = 108 - 110^\circ$, Tab. 4). Mit kürzesten "Sekundärkontakten" von 304 pm ($\text{O}2\cdots\text{Te}2$) und 315 pm ($\text{O}5\cdots\text{Te}1$) bzw. 345 pm ($\text{I}2\cdots\text{Te}1$) und 347 pm ($\text{I}2\cdots\text{Te}2$) kann für beide $[\text{TeO}_3]^{2-}$ -Anionen von einem echten koordinativen Zuwachs nicht die Rede sein.

$\text{Na}_2\text{Lu}_3\text{I}_3[\text{TeO}_3]_4$ stellt nach $\text{HoCl}[\text{TeO}_3]$ [1], $\text{Nd}_5\text{O}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_2$ [8], den kupferhaltigen Beispielen $\text{CuDyCl}[\text{TeO}_3]_2$ und $\text{CuErBr}[\text{TeO}_3]_2$ [9] sowie $\text{CuNd}_4\text{Cl}_3[\text{TeO}_3]_5$ [9] prinzipiell erst das sechste Lanthanoid(III)-Oxotellurat(IV)-Derivat überhaupt dar, das nachweislich vollständig isolierte $[\text{TeO}_3]^{2-}$ -Pyramiden enthält, nachdem sowohl in den ternären Verbindungen $M_2\text{Te}_3\text{O}_9$ ($M = \text{Nd, Dy, Tm} - \text{Lu}$) [25 – 27], $M_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ ($M = \text{Y, La} - \text{Nd, Sm} - \text{Lu}$) [28 – 34] und $M_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ ($M = \text{Sc, Y, Dy} - \text{Lu}$) [34 – 37], als auch in allen anderen in der Einleitung aufgeführten Beispielen, Oligomere oder durch starke Sekundärkontakte verbundene Oxotellurat(IV)-Aggregate vorliegen. Nachdem uns mittlerweile die Synthese einer ganzen Serie von zur Titelverbindung isotypen $\text{Na}_2M_3X_3[\text{TeO}_3]_4$ -Vertretern ($X = \text{Cl: } M = \text{Y, La, Sm, Dy, Tm; } X = \text{Br: } M = \text{La} - \text{Nd, Sm} - \text{Lu; } X = \text{I: } M = \text{Pr, Eu, Ho, Er, Yb, Lu}$) [38] mit $\text{Na}_2\text{Lu}_3\text{I}_3[\text{TeO}_3]_4$ -Struktur gelungen ist, werden in Zukunft Untersuchungen zur Lumineszenz (z. B. an lanthanoid-dotiertem $\text{Na}_2\text{Y}_3\text{X}_3[\text{TeO}_3]_4$ [39]) und zur Na^+ -Ionenmobilität (laut Tabelle 2 weist Na^+ neben den Γ^- -Anionen bei großer U_{23} -Anisotropie

die weitaus höchsten U_{ij} -Werte aller unabhängigen Atome in $\text{Na}_2\text{Lu}_3\text{I}_3[\text{TeO}_3]_4$ auf) im Fokus unseres Interesses stehen.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Bonn), dem Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt/Main) und dem Land Baden-Württemberg (Stuttgart) danken wir für die finanzielle Unterstützung sowie Herrn Dr. Ingo Hartenbach für die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten.

Literatur

- [1] S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 526.
- [2] P. S. Berdonosov, D. O. Charkin, A. M. Kusainova, C. H. Hervoches, V. A. Dolgikh, P. Lightfoot, *Solid State Sci.* **2000**, 2, 553.
- [3] G. B. Nikiforov, A. M. Kusainova, P. S. Berdonosov, V. A. Dolgikh, P. Lightfoot, *J. Solid State Chem.* **1999**, 146, 473.
- [4] S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1759.
- [5] S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1575.
- [6] P. Höss, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2006**, Suppl. 24, 173.
- [7] P. Höss, M. Jegelka, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2148.
- [8] S. Zitzer, Th. Schleid, *Z. Naturforsch.* **2009**, 64 b, 197.
- [9] Y.-L. Shen, J.-G. Mao, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5328.
- [10] M. L. Lopez, I. Alvarez, M. Gaitan, A. Jerez, C. Pico, M. L. Veiga, *Solid State Ionics* **1993**, 63, 599.
- [11] M. L. Lopez, A. Jerez, C. Pico, R. Saez-Puche, M. L. Veiga, *J. Solid State Chem.* **1993**, 105, 19.
- [12] S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2003**, Suppl. 20, 143.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELX-97: Program Package for Solution and Refinement of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data, Göttingen **1997**; G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A 64, 112.
- [14] W. Herrendorf, H. Bärnighausen, HABITUS: Program for the Optimization of the Crystal Shape for the Numerical Absorption Correction in X-SHAPE (Version 1.06, Fa. Stoe, Darmstadt **1999**), Karlsruhe **1993**, Gießen **1996**.
- [15] Fa. Crystal Impact GbR, DIAMOND: Visual Crystal Structure Information System, Bonn **1999**.
- [16] Th. Hahn, A. J. C. Wilson (Eds.), *International Tables for Crystallography*, Vol. C, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London **1992**.
- [17] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 52; **1970**, 82, 7; **1980**, 92, 106; R. Hoppe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, 5, 95; **1970**, 9, 25; **1980**, 19, 110; R. Hübenthal, M. Serafin, R. Hoppe, MAPLE 4.0: Programm zur Berechnung von Abständen, Winkeln, Effektiven Koordinationszahlen, Koordinationssphären und Gitterenergien, Gießen

1995.

- [18] H. Bommer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, 241, 273.
- [19] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, *Z. Elektrochem.* **1934**, 40, 588.
- [20] E. Posnjak, R. W. G. Wyckoff, *J. Washington Acad. Sci.* **1922**, 12, 248.
- [21] H. Sabrowsky, K. Hippler, P. Vogt, *Z. Naturforsch* **1989**, 44 b, 373.
- [22] O. Lindquist, *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22, 977.
- [23] H. Beyer, *Z. Kristallogr.* **1967**, 124, 228.
- [24] D. Dumora, P. Hagenmuller, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1968**, C 266, 276; M. A. K. Ahmed, H. Fjellvag, A. Kjekshus, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2000, 4542.
- [25] S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2002**, 19, 113; P. Höss, S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
- [26] P. Höss, S. Zitzer, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
- [27] S. F. Meier, P. Höss, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 768.
- [28] S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Naturforsch* **2004**, 59 b, 881.
- [29] F. A. Weber, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2000**, 17, 136.
- [28] I. Ijjaali, C. Flaschenriem, J. A. Ibers, *J. Alloys Compds.* 2003, 354, 115.
- [29] P. Höss, S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2004**, 21, 162.
- [30] Y.-L. Shen, J.-G. Mao, *J. Alloys Compds.* **2004**, 385, 86.
- [31] P. Höss, A. Osvet, F. Meister, M. Batentschuck, A. Winnacker, Th. Schleid, *J. Solid State Chem.* **2008**, 181, 2783.
- [32] P. Höss, G. Starkulla, Th. Schleid, *Acta Crystallogr.* **2005**, E 61, i113.
- [33] A. Castro, R. Enjalbert, D. Lloyd, I. Rasines, J. Galy, *J. Solid State Chem.* **1990**, 85, 100.
- [34] F. A. Weber, S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2225.
- [35] P. Höss, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1391.
- [36] P. Höss, S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2005**, 22, 153.
- [37] S. F. Meier, Th. Schleid, *Z. Naturforsch.* **2005**, 60 b, 720.
- [38] S. Zitzer, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2009**, Suppl. 29, 43; S. Zitzer, *Dissertation* **2010**, in Vorbereitung.
- [39] S. Zitzer, F. Schleifenbaum, Th. Schleid, *Inorg. Chem.* **2010**, in Vorbereitung.

Tabelle 1. Na₂Lu₃I₃[TeO₃]₄: Kristallographische Daten und ihre Bestimmung.

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2/c</i>
Gitterparameter ^{a)} (in pm bzw. grd)	<i>a</i> = 921,69(5) <i>b</i> = 552,71(3) <i>c</i> = 1664,37(9) <i>β</i> = 90,218(4)
Zahl der Formeleinheiten	2
Berechnete Dichte ^{a)} (<i>D_x</i> in g/cm ³)	6,479
Molvolumen ^{a)} (<i>V_m</i> in cm ³ /mol)	255,30
Diffraktometer, Wellenlänge	κ-CCD Diffraktometer (Bruker-Nonius), Mo-Kα: λ = 71,07 pm
Messbereich ($\pm h_{\max}$, $\pm k_{\max}$, $\pm l_{\max}$)	12, 7, 22
$2\theta_{\max}$ (in grd)	56,35
<i>F</i> (000)	1396
Absorptionskoeffizient μ (in mm ⁻¹)	29,64
Datenkorrektur	Untergrund, Polarisations- und Lorentz-Faktoren; numerische Absorptionskorrektur: Programm X-SHAPE [14]
Gemessene Reflexe	18345
Symmetrieunabhängige Reflexe	2092
<i>R_{int}</i> / <i>R_σ</i>	0,089 / 0,046
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	1735
Strukturbestimmung und -verfeinerung	Programmpaket SHELX-97 [13]
Streufaktoren	International Tables, Vol. C [16]
<i>R₁</i> / <i>R₁</i> mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	0,030 / 0,041
<i>wR₂</i> / Goodness of Fit (GooF)	0,074 / 1,026
Extinktion (<i>g</i>)	0,00088(6)
Restelektronendichte, <i>max.</i> / <i>min.</i> (ρ in e ⁻ 10 ⁻⁶ pm ⁻³)	2,44(5) / -3,06(5)

^{a)} Einkristalldaten.

Tabelle 2. Atomkoordinaten und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren^{a)} (U_{ij}/pm^2) für $\text{Na}_2\text{Lu}_3\text{I}_3[\text{TeO}_3]$.

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c		
Na	4g	0,2976(4)	0,2585(6)	0,0865(2)		
Lu1	2e	0	0,24530(7)	$1/4$		
Lu2	4g	0,00087(3)	0,25421(5)	0,91538(1)		
Te1	4g	0,24849(5)	0,20685(8)	0,73314(3)		
Te2	4g	0,24449(5)	0,28751(8)	0,43439(3)		
I1	2f	$1/2$	0,26046(13)	$1/4$		
I2	4g	0,49377(5)	0,24403(9)	0,91628(2)		
O1	4g	0,1347(5)	0,4548(9)	0,6888(3)		
O2	4g	0,1280(5)	0,0775(9)	0,8142(3)		
O3	4g	0,1585(5)	0,0097(9)	0,1593(3)		
O4	4g	0,1283(5)	0,0439(9)	0,4790(3)		
O5	4g	0,1198(5)	0,4142(9)	0,3547(3)		
O6	4g	0,1542(5)	0,4932(9)	0,0069(3)		
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na	211(19)	232(19)	260(17)	160(13)	−6(13)	6(13)
Lu1	90(2)	33(2)	53(2)	0	−19(2)	0
Lu2	102(2)	49(2)	63(2)	2(1)	−10(1)	4(1)
Te1	71(2)	56(2)	70(2)	6(2)	−15(1)	−6(2)
Te2	73(2)	61(2)	72(2)	10(2)	−13(1)	7(2)
I1	249(5)	125(4)	199(4)	0	−46(3)	0
I2	193(4)	167(4)	142(3)	−21(2)	−5(3)	10(2)

Tabelle 2. (Fortsetzung).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1	131(26)	71(25)	148(22)	6(18)	-7(19)	20(19)
O2	167(28)	121(27)	80(20)	26(18)	35(18)	-20(21)
O3	68(23)	87(26)	121(20)	37(17)	-15(17)	6(17)
O4	143(26)	101(24)	77(20)	16(18)	5(17)	-33(20)
O5	153(26)	92(26)	93(20)	-43(18)	-53(18)	60(20)
O6	130(26)	71(27)	129(21)	11(18)	-19(18)	-5(19)

^{a)} U_{ij} , definiert im anisotropen Temperaturfaktor der Form: $\exp [-2\pi^2 (a^{*2} h^2 U_{11} + b^{*2} k^2 U_{22} + c^{*2} l^2 U_{33} + 2 b^* c^* k l U_{23} + 2 a^* c^* h l U_{13} + 2 a^* b^* h k U_{12})]$.

Tabelle 3. Motive der gegenseitigen Zuordnung [17] für Na₂Lu₃I₃[TeO₃]₄.

	I1	I2	O1	O2	O3	O4	O5	O6	CN
Na	1 / 2	3 / 3	1 / 1	0 / 0	1 / 1	1 / 1	0 / 0	1 / 1	8
Lu1	0 / 0	0 / 0	2 / 1	2 / 1	2 / 1	0 / 0	2 / 1	0 / 0	8
Lu2	0 / 0	0 / 0	1 / 1	1 / 1	1 / 1	2 / 2	1 / 1	2 / 2	8
Te1	0 / 0	0 / 0	1 / 1	1 / 1	1 / 1	0 / 0	0 / 0	0 / 0	3
Te2	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0	1 / 1	1 / 1	1 / 1	3
CN	2	3	4	3	4	4	3	4	

Tabelle 4. Ausgewählte interatomare Abstände (d/pm) mit $\delta\text{-ECoN}$ -Werten (in eckigen Klammern dahinter) und Winkel (\angle/grd) in $\text{Na}_2\text{Lu}_3\text{I}_3[\text{TeO}_3]_4$.

Na–O3	223,9(5)	[1,36]	Te1–O1	187,5(4)	[1,05]
–O6	227,4(5)	[1,27]	–O2	189,1(4)	[1,01]
–O1	277,2(6)	[0,22]	–O3	190,3(4)	[0,97]
–O4	290,0(6)	[0,10]	Te1–(O1,O2,O3)	102,1(3)	
–I1	329,3(4)	[0,78]	Te2–O4	187,5(4)	[1,05]
–I2	335,6(3)	[0,67]	–O5	188,6(4)	[1,02]
–I2'	336,8(3)	[0,65]	–O6	190,4(4)	[0,96]
–I2''	337,9(3)	[0,63]	Te2–(O4,O5,O6)	104,5(3)	
Lu1–O5	226,1(4) (2×)	[1,20]	I1 –Na	329,3(4) (2×)	[1,29]
–O1	231,0(4) (2×)	[1,07]	I2 –Na	335,6(3)	[1,26]
–O2	238,9(5) (2×)	[0,87]	–Na'	336,8(3)	[1,24]
–O3	247,5(5) (2×)	[0,66]	–Na''	337,9(3)	[1,22]
Lu2–O2	227,5(4)	[1,22]	I2–(Na,Na',Na'')	113,6(2)	
–O4	228,2(4)	[1,21]	Na– I1 –Na	179,6(8)	
–O5	236,4(5)	[1,00]	Na– I2 –Na'	107,6(7)	
–O6	238,3(5)	[0,95]	Na'– I2 –Na''	109,8(7)	
–O1	240,4(5)	[0,90]	Na– I2 –Na''	110,3(7)	
–O3	241,2(5)	[0,88]	O1–Te1–O3	87,9(8)	
–O4'	242,4(5)	[0,85]	O2–Te1–O3	88,1(8)	
–O6'	245,9(5)	[0,76]	O1–Te1–O2	103,2(9)	
			O5–Te2–O6	86,7(8)	
			O4–Te2–O6	87,4(8)	
			O4–Te2–O5	101,4(9)	

Legenden zu den Abbildungen

Abbildung 1. Anionische Koordinationsumgebung der beiden kristallographisch unabhängigen Lu^{3+} -Kationen (*oben*) und des kristallographisch singulären Na^+ -Kations (*unten*) in der Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{Lu}_3\text{I}_3[\text{TeO}_3]_4$.

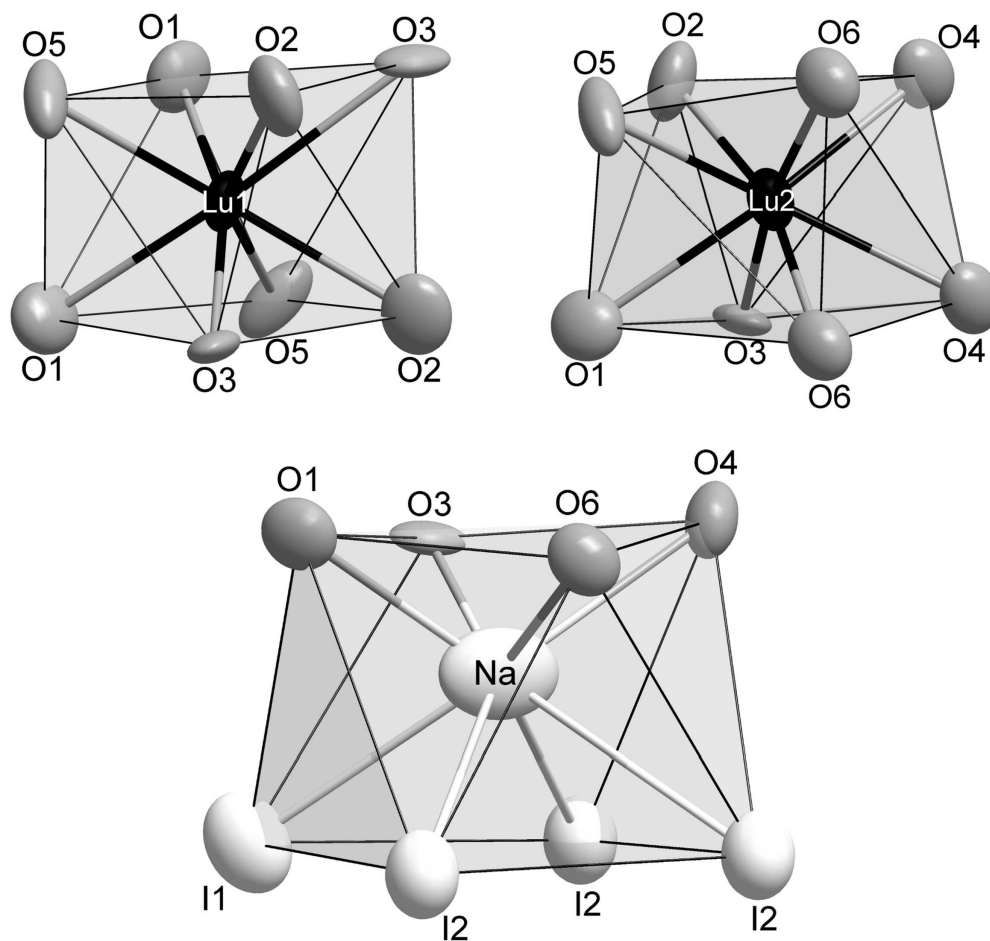
Abbildung 2. Blick auf die ${}^2_{\infty}\{[\text{LuO}_{8/2}^k]^{5-}\}$ -Schicht parallel (100) in der Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{Lu}_3\text{I}_3[\text{TeO}_3]_4$.

Abbildung 3. Eckenverknüpfte ${}^1_{\infty}\{[\text{Na}_2\text{O}_{8/1}^t\{(\text{I}1)_{1/1}^t(\text{I}2)_{3/3}^k\}_2]^{18-}\}$ -Doppelstränge entlang [010], die in der Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{Lu}_3\text{I}_3[\text{TeO}_3]_4$ über $(\text{I}1)^-$ -Anionen zu ${}^2_{\infty}\{[\text{Na}_2\text{O}_{8/1}^t\{(\text{I}1)_{1/2}^e(\text{I}2)_{3/3}^k\}_2]^{17-}\}$ -Schichten parallel (100) kondensiert sind.

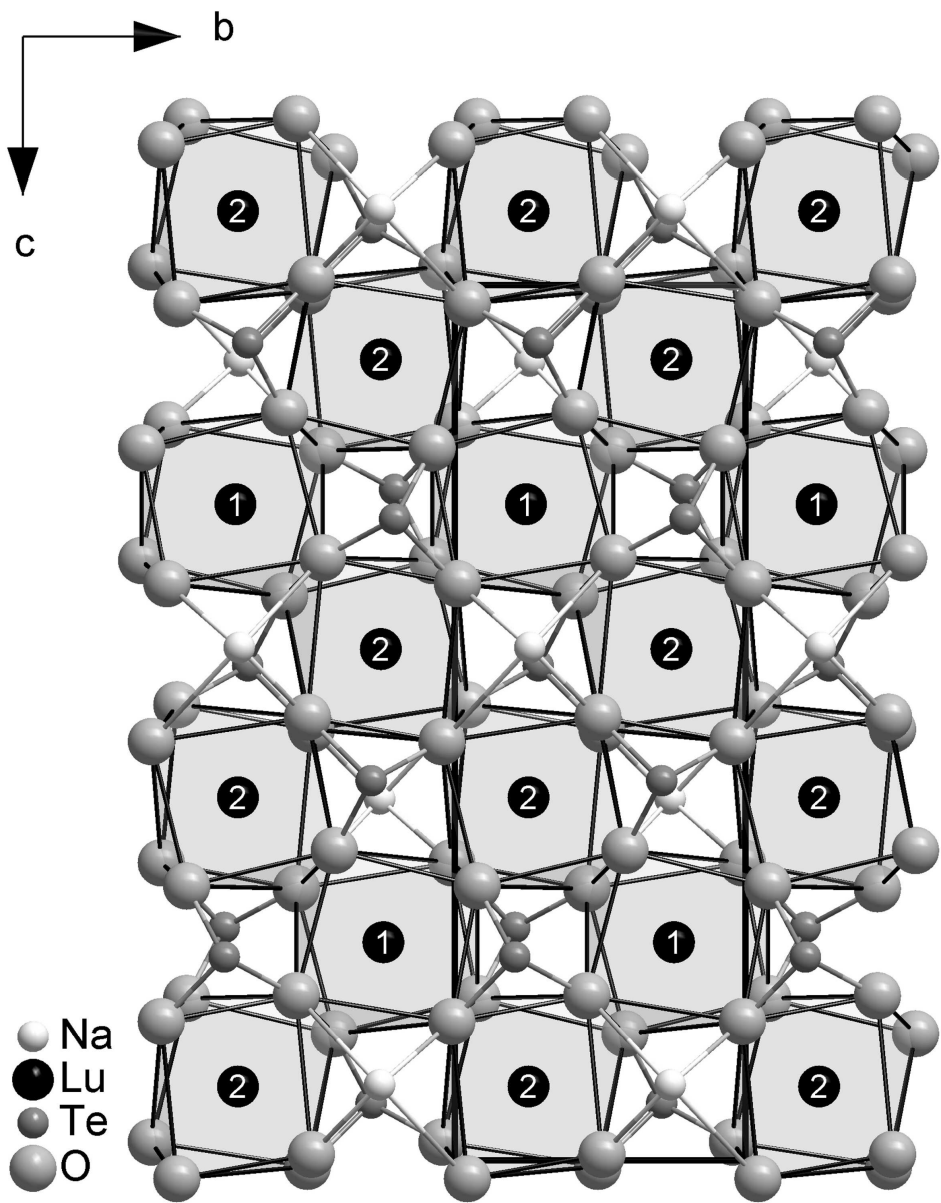
Abbildung 4. Kationische Koordinationsumgebung der beiden kristallographisch unabhängigen Γ^- -Anionen in der Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{Lu}_3\text{I}_3[\text{TeO}_3]_4$.

Abbildung 5. Kationische Koordinationsumgebung der beiden kristallographisch unabhängigen $[\text{TeO}_3]^{2-}$ -Einheiten in der Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{Lu}_3\text{I}_3[\text{TeO}_3]_4$.

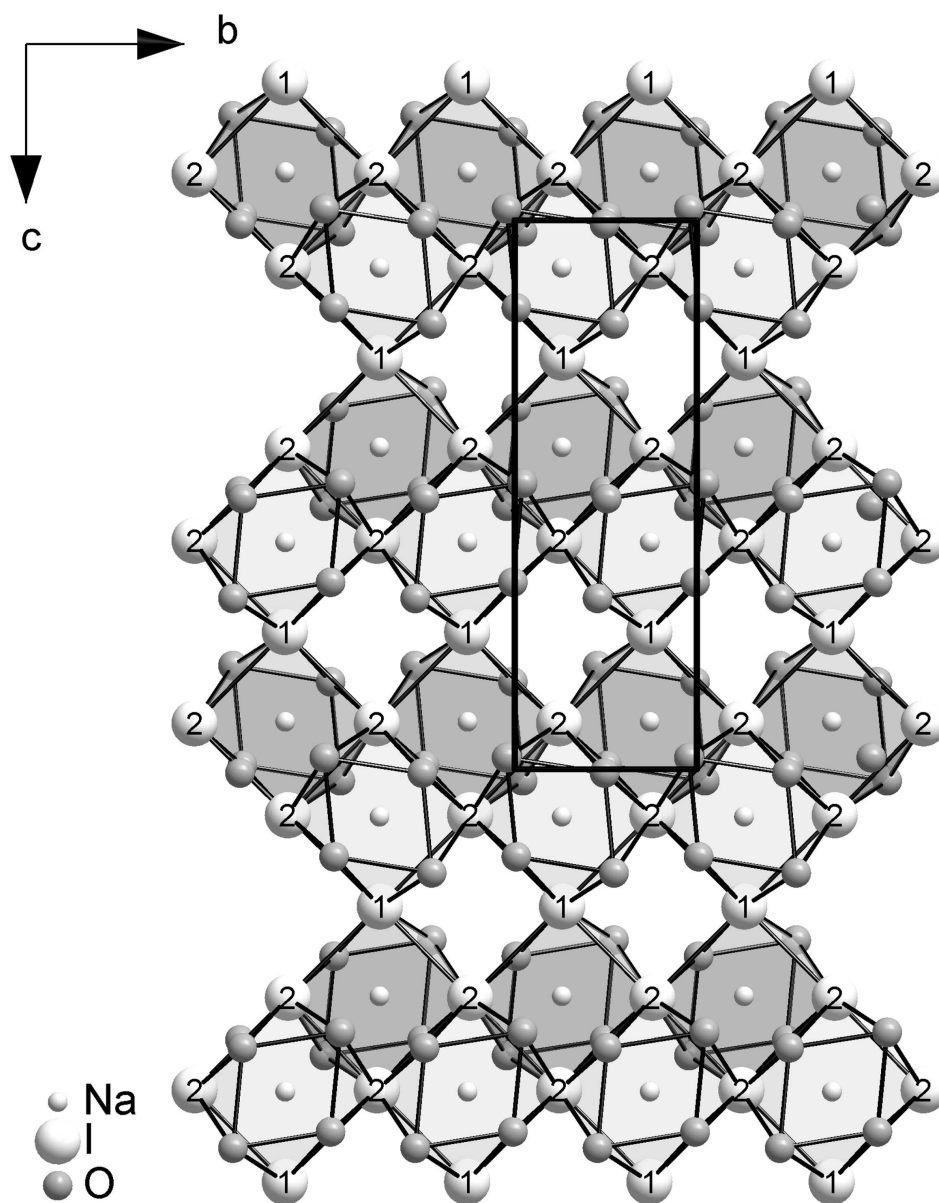
Abbildung 6. Blick auf die Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{Lu}_3\text{I}_3[\text{TeO}_3]_4$ entlang [010] unter Hervorhebung ihres schichtartigen Aufbaus.



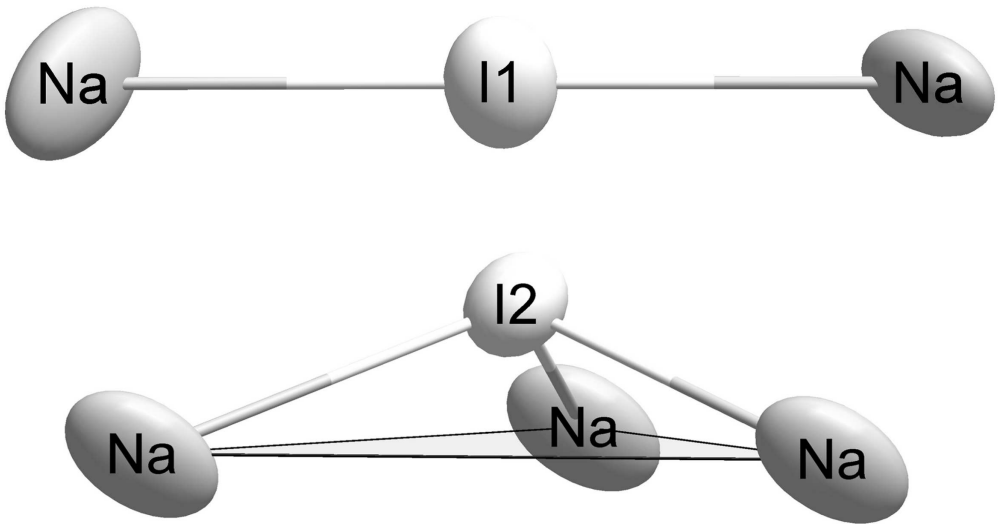
Anionische Koordinationsumgebung der beiden kristallographisch unabhängigen Lu³⁺-Kationen (oben) und des kristallographisch singulären Na⁺-Kations (unten) in der Kristallstruktur von Na₂Lu₃I₃[TeO₃]₄.
170x159mm (350 x 350 DPI)



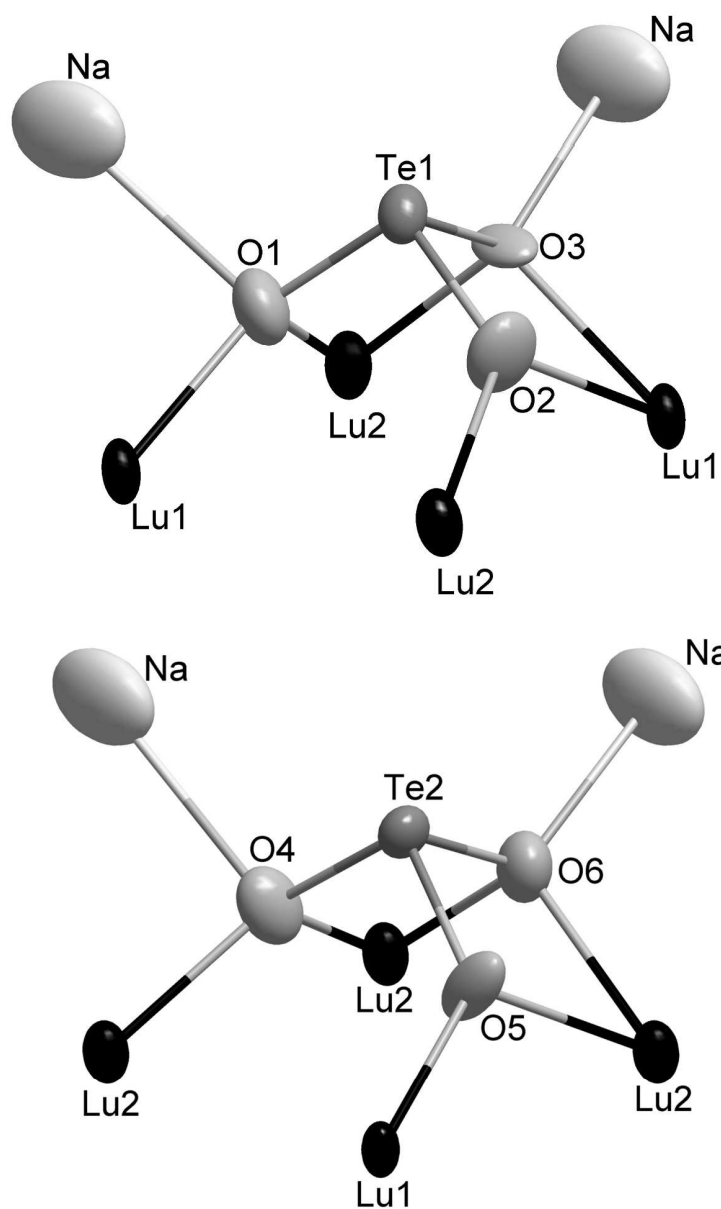
Blick auf die 5-}-Schicht parallel (100) in der Kristallstruktur von Na₂Lu₃I₃[TeO₃]₄.
170x216mm (350 x 350 DPI)



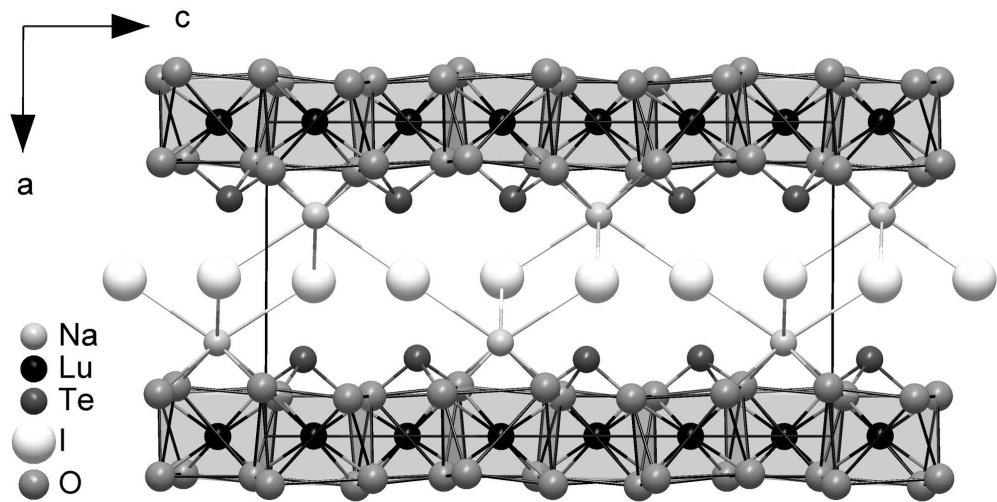
Eckenverknüpfte 18-}-Doppelstränge entlang $[010]$, die in der Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{Lu}_3\text{I}_3[\text{TeO}_3]_4$ über (I1)-}-Anionen zu 17-}-Schichten parallel (100) kondensiert sind.
170x214mm (350 x 350 DPI)



Kationische Koordinationsumgebung der beiden kristallographisch unabhängigen I⁻-Anionen in der Kristallstruktur von Na₂Lu₃I₃[TeO₃]₄.
170x89mm (350 x 350 DPI)



Kationische Koordinationsumgebung der beiden kristallographisch unabhängigen $[\text{TeO}_3]^{2-}$ Einheiten in der Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{Lu}_3\text{I}_3[\text{TeO}_3]_4$.
170x280mm (350 x 350 DPI)



Blick auf die Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{Lu}_3\text{I}_3[\text{TeO}_3]_4$ entlang $[010]$ unter Hervorhebung ihres schichtartigen Aufbaus.
170x90mm (300 x 300 DPI)