Zeitschrift für Anorganische und
Allgemeine Chemie

The Non-Isotypical Nitride Selenides Dy₃NSe₃ and Ho₃NSe₃: Chains and Dimers

Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.200900005
Wiley - Manuscript type:	Article
Date Submitted by the Author:	05-Jan-2009
Complete List of Authors:	Lissner, Falk; Institut fuer Anorganische Chemie, Universitaet Stuttgart Schleid, Thomas; Institut fuer Anorganische Chemie, Universitaet Stuttgart
Keywords:	Lanthanides, Nitride selenides, Crystal Structure

Z. Anorg. Allg. Chem.

Die *nicht*-isotypen Nitridselenide Dy_3NSe_3 und Ho_3NSe_3 : Ketten und Dimere

The *Non*-Isotypical Nitride Selenides Dy_3NSe_3 and Ho_3NSe_3 : Chains and Dimers

Falk Lissner und Thomas Schleid*

Bei der Redaktion eingegangen am

2008.

Professor Dr. Gerd Meyer zum 60. Geburtstag gewidmet

* 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. The *non-isotypical* lanthanoid(III) nitride selenides $M_3\text{NSe}_3$ of dysprosium (Dy_3NSe_3) and holmium (Ho_3NSe_3) are formed by the reaction of the respective rare-earth metal ($M = \text{Dy}$ and Ho) with sodium azide (NaN_3), selenium and an excess of iodine at 900 °C from torch-sealed evacuated silica ampoules within seven days. Dy_3NSe_3 crystallizes orthorhombically ($a = 1245.38(9)$, $b = 393.69(3)$, $c = 1303.74(9)$ pm) in space group $Pnma$ with $Z = 4$, whereas monoclinic Ho_3NSe_3 ($a = 1152.93(8)$, $b = 1006.61(7)$, $c = 1248.76(9)$ pm, $\beta = 112.847(3)^\circ$) adopts the space group $C2/c$ with $Z = 8$. Both crystal structures comprise three crystallographically different M^{3+} cations along with one N^{3-} and three independent Se^{2-} anions, but they differ fundamentally in the linkage of their structure dominating N^{3-} -centered (M^{3+})₄ tetrahedra. In Dy_3NSe_3 , these $[\text{NDy}_4]^{9+}$ units are vertex-linked to form $^1_\infty \{[\text{N}(\text{Dy}1)_{1/1}^t(\text{Dy}2)_{1/1}^t(\text{Dy}3)_{2/2}^v]^{6+}\}$ chains (t = terminal, v = vertex-shared), while just two $[\text{NHo}_4]^{9+}$ tetrahedra have one edge in common to join as isolated bitetrahedra $^0_\infty \{([\text{N}(\text{Ho}1)_{2/2}^e(\text{Ho}2)_{1/1}^t(\text{Ho}3)_{1/1}^t]^{6+})_2\}$ (e = edge-connecting, t = terminal) in Ho_3NSe_3 . So the alternative formula $\text{Ho}_6\text{N}_2\text{Se}_6$ with $Z = 4$ is likewise valid. The M^{3+} cations in Dy_3NSe_3 show coordination numbers of *six*, *six plus one* and *seven*, whereas in the case of Ho_3NSe_3 only coordination numbers of *six* occur with respect to the anions (N^{3-} and Se^{2-}). In both crystal structures the three independent sorts of Se^{2-} anions provide the three-dimensional linkage as well as the charge balance of the $^1_\infty \{[\text{NDy}_3]^{6+}\}$ chains and the $^0_\infty \{[\text{N}_2\text{Ho}_6]^{12+}\}$ dimers, respectively.

Keywords: Lanthanides; Nitride Selenides; Crystal Structure

Einleitung

Von ternären Nitridchalkogeniden der Lanthanide ($M = \text{La} - \text{Dy}$) [1] kennt man bislang drei unterschiedliche Formeltypen. Schon 1993 berichteten wir mit Sm_3NS_3 über das erste Lanthanoid(III)-Nitridsulfid [2], dem nach systematischen Untersuchungen weitere Vertreter dieses Formeltyps $M_3\text{NS}_3$ ($M = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd} - \text{Dy}$) [3] und auch das Cer(III)-Nitridselenid Ce_3NSe_3 [4] folgten. Die Kristallstrukturen all dieser Nitridchalkogenide werden von stickstoffzentrierten M^{3+} -Tetraedern $[\text{NM}_4]^{9+}$ dominiert, deren eindimensionale Eckenverknüpfung zu Ketten $\infty\{[\text{NM}_3]^{6+}\}$ führt. In den Nitridchalkogeniden des nitridreicheren Formeltyps $M_4\text{N}_2\text{Ch}_3$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) liegt zwangsweise ein höherer Kondensationsgrad der beteiligten $[\text{NM}_4]^{9+}$ -Tetraeder vor. Dies ist in den Kristallstrukturen von $\text{Sm}_4\text{N}_2\text{S}_3$ [5] und $\text{Tb}_4\text{N}_2\text{Se}_3$ [6, 7] so realisiert, dass die $[\text{NM}_4]^{9+}$ -Tetraeder zwar ebenfalls noch Endlosketten bilden, die hier jedoch der Zusammensetzung $\infty\{[\text{NM}_2]^{3+}\}$ folgen und einer *cis*-Kantenverknüpfung der Baueinheiten ihren Ursprung verdanken. Eine *trans*-Kantenverknüpfung beobachtet man dagegen in den Kristallstrukturen der Nitridtelluride $M_4\text{N}_2\text{Te}_3$ ($M = \text{La} - \text{Nd}$) [8], in denen die Stränge allerdings einer Wellung unterliegen. Eindimensionalität bezüglich der Tetraederkondensation tritt auch in dem erst kürzlich beschriebenen $\text{La}_4\text{N}_2\text{S}_3$ -Typ [9] auf. Hier liegen neben kanten- auch eckenverknüpfte $[\text{NM}_4]^{9+}$ -Tetraeder vor, indem Tetraederdoppel $[\text{N}_2\text{M}_6]^{12+}$ aus zwei $[\text{NM}_4]^{9+}$ -Einheiten mit gemeinsamer Kante über die verbleibenden vier freien Ecken einen Doppelstrang $\infty\{[\text{N}_2\text{M}_4]^{6+}\}$ ausbilden. Strukturell lassen sich davon die miteinander *nicht* isotyp kristallisierenden Verbindungen $\text{Pr}_4\text{N}_2\text{S}_3$ [10] und $M_4\text{N}_2\text{Se}_3$ ($M = \text{Pr}, \text{Nd}$) [7, 10] vom $\text{Nd}_4\text{N}_2\text{Se}_3$ -Typ ableiten. Durch die *nicht*-lineare Verknüpfung von über vier Ecken kondensierten Tetraederdoppeln $[\text{N}_2\text{M}_6]^{12+}$ wird hier erstmals auch die Bildung von aufgelockerten Schichten beobachtet, die sich in beiden Strukturtypen lediglich durch ihre Verknüpfungsmotive und Porenweiten (nämlich (4+8)er-Maschen im $\text{Pr}_4\text{N}_2\text{S}_3$ - gegenüber (6+6)er-Maschen im $\text{Nd}_4\text{N}_2\text{Se}_3$ -Typ) unterscheiden. Strukturell *nicht* auf den ersten Blick ableitbar, stellt sich die Kristallstruktur des Nitridselenids Pr_5NSe_6 [11] dar, das über Kantenverknüpfung der tetraedrischen $[\text{NPr}_4]^{9+}$ -Einheiten erstmals diskrete Dimere $[\text{N}_2\text{Pr}_6]^{12+}$ aufweist. Als aussagekräftiger erweist sich die Formulierung $[\text{Pr}_6\text{N}_2]\text{Pr}_4\text{Se}_{12}$, wonach neben solchen Dimeren auch Pr^{3+} -Kationen in reiner Selenid-Koordination die Struktur mit gestalten und somit *nicht* an den $[\text{NPr}_4]^{9+}$ -Baueinheiten beteiligt sein können. Darüber hinaus ergeben sich durch kationische und anionische Derivatisierungen viele weitere Beispiele mit gleichen,

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

ähnlichen oder anderen Motiven der Tetraederkondensation wie die Verbindungen mit den Formeltypen $\text{Cs}_2\text{M}_6\text{N}_2\text{Te}_7$ ($M = \text{Gd, Tb}$) [12], $\text{M}_4\text{NCh}_3\text{X}_3$ ($M = \text{La} - \text{Gd}$; $\text{Ch} = \text{S, Se}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$) [13] oder auch $\text{M}_6\text{N}_3\text{S}_4\text{X}$ ($M = \text{La} - \text{Nd}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$) [14] sowie $\text{M}_5\text{N}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ($M = \text{La} - \text{Pr}$) [15], $\text{M}_5\text{N}_2\text{Se}_4\text{Br}$ ($M = \text{Ce}$) [16] und $\text{M}_3\text{N}_2\text{SeBr}$ ($M = \text{Nd}$) [17] eindrucksvoll zeigen. Auffällig scheint jedoch bei allen genannten Verbindungen die Tatsache, dass vorwiegend Lanthanoid(III)-Nitridchalkogenide (samt ihrer kationischen und anionischen Derivate) mit den Elementen Lanthan bis Neodym existieren und bislang spätestens das Element Dysprosium mit dem letzten Vertreter dieser Verbindungsklassen das Endglied bildet. Tiefergehende Untersuchungen im Bereich von Nitridchalkogeniden der schweren Lanthanoide ($M = \text{Gd} - \text{Lu}$) waren uns daher von großem Interesse.

Experimentelles

Bei der Umsetzung von Dysprosium- oder Holmium-Metall (jeweils ChemPur; 99,9 %) mit Selen (Aldrich; 99,99 %), Natriumazid (E. Merck; 99,9 %) und elementarem Iod (ChemPur; 99 %) in evakuierten Kieselglasampullen erhält man unter Verwendung von Natriumiodid (NaI: ChemPur; 99,9 %) als Flussmittel nach sieben Tagen bei 900 °C Nitridselenide vom Formeltyp M_3NSe_3 . Erstmals setzten wir bei unseren Präparationen elementares Iod ein, um die Umsetzung des aus NaN_3 entstehenden Natriums zu NaI gemäß

zu provozieren. Das Iod wurde in beiden Versuchen wohlweislich im großzügigen Überschuss hinzugefügt, eingedenk der Tatsache, dass das Abschmelzen der befüllten Reaktionsampullen trotz Kühlung mit flüssigem Stickstoff zu Halogen-Verlusten führen kann. Die Bildung von anionisch derivatisierten Verbindungen wie z. B. vom Formeltyp $M_6N_3Se_4I$ nach dem Vorbild der leichteren Homologen $M_6N_3S_4X$ ($M = La - Nd$; $X = Cl, Br$) [14] oder auch $Pr_{19}ON_7Se_{16}I_2$ [18] haben wir dabei billigend in Kauf genommen.

Das Auftreten von langen, braunen Nadeln der Zielzusammensetzung Dy_3NSe_3 deutete schon gleich nach dem Sichten der abgekühlten Glasampulle auf die wohlbekannte orthorhombische Kristallstruktur des Formeltyps M_3NS_3 hin, wohingegen das analoge Holmiumexperiment gelbe, flächenreiche Kristalle mit einer monoklinen, basiszentrierten Metrik hervorbrachte. Beide Produkte blieben beim Versetzen mit Wasser beständig, wodurch das Auswählen von Einkristallen für die Röntgenstrukturanalyse erleichtert wurde. Ein jeweils unter flüssigem Paraffin selektiertes Exemplar von Dy_3NSe_3 und Ho_3NSe_3 wurde auf einem Kappa-CCD-Diffraktometer der Fa. Bruker-Nonius (Karlsruhe) vermessen. Ausführliche Datenauflistungen zu diesen Messungen finden sich in den Tabellen 1 bis 3 wieder.

Strukturbeschreibungen, Ergebnisse und Diskussion

Die Kristallstruktur des Dysprosiumnitridselenids Dy_3NSe_3 lässt sich isotyp zu den Nitridsulfiden $M_3\text{NS}_3$ ($M = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd} - \text{Dy}$) [3] orthorhombisch in der Raumgruppe $Pnma$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle ($a = 1245,38(9)$, $b = 393,69(3)$, $c = 1303,74(9)$ pm) beschreiben, wobei sich alle Teilchen auf der kristallographischen Lage $4c$ befinden, die jeweils eine Spiegelebene (m) beinhaltet. Bei den homologen Nitridsulfiden hatten wir aufgrund signifikanter Änderungen in der Koordinationssphäre der M^{3+} -Kationen die $M_3\text{NS}_3$ -Reihe von Lanthan bis Dysprosium in drei unterschiedliche *pseudo*-Strukturtypen unterteilt. Für die Verbindungen La_3NS_3 bis Pr_3NS_3 konnten wir als Umgebung von $(M1)^{3+}$ eine siebenfache Koordination durch die Anionen S^{2-} ($6\times$) und N^{3-} ($1\times$) feststellen (La_3NS_3 -Typ), die sich durch Verlust eines S^{2-} -Anions (S2) in der Koordinationssphäre für die nun folgenden Lanthanoide ($M = \text{Nd} - \text{Dy}$) zu einem verzerrten trigonalen Antiprisma reduziert (Sm_3NS_3 -Typ). Beim Sprung von Sm_3NS_3 zu Gd_3NS_3 verhält es sich ähnlich, was in den Kristallstrukturen der Nitridsulfide $M_3\text{NS}_3$ mit den schwersten Lanthanoiden ($M = \text{Gd} - \text{Dy}$) in einer Sechserkoordination für $(M3)^{3+}$ resultiert (Dy_3NS_3 -Typ). Bei dem neu erhaltenen orthorhombischen Nitridselenid Dy_3NSe_3 sollte es sich aufgrund der Koordinationsverhältnisse um den Dy_3NS_3 -Typ handeln, wenn man die Abstände $M^{3+}-\text{Se}^{2-}$ mit denen der analogen Cerverbindung Ce_3NSe_3 [4] vergleicht. So zeigt Abbildung 1 die Koordinationssphären der drei kristallographisch unterschiedlichen Dy^{3+} -Kationen als verzerrtes Oktaeder (trigonales Antiprisma) mit einem N^{3-} - und fünf Se^{2-} -Anionen um $(\text{Dy}1)^{3+}$, als überkapptes trigonales Prisma mit einem N^{3-} - und sechs Se^{2-} -Anionen um $(\text{Dy}2)^{3+}$ und genau wie bereits für $(\text{Dy}1)^{3+}$ beschrieben als gestauchtes Oktaeder um $(\text{Dy}3)^{3+}$. Für $(\text{Dy}3)^{3+}$ liegen jedoch *zwei* N^{3-} - und *vier* Se^{2-} -Anionen als Primärliganden sowie ein zusätzliches, deutlich weiter entferntes Se^{2-} -Anion (Se2) in einem Abstand von 333 pm als Kappe vor. Da sich alle übrigen Abstände $d(\text{Dy}^{3+}-\text{Se}^{2-})$ zwischen 282 und 319 pm bewegen, hat die Formulierung als 6+1-Koordination um $(\text{Dy}3)^{3+}$ hier durchaus seine Berechtigung (vgl. hierzu auch die Tabellen 4 und 6). Selbst in der Kristallstruktur von Ce_3NSe_3 [4] liegt der betreffende Abstand entgegen dem allgemeinen Trend der Lanthanoidenkontraktion mit 328 pm deutlich *unterhalb* des Wertes der Dysprosiumverbindung, was als überzeugendes Indiz für den Verlust eines Liganden in der Koordinationssphäre von $(\text{Dy}3)^{3+}$ zu werten ist.

Die Tatsache, dass das Verhältnis $\text{Dy}^{3+} : \text{N}^{3-}$ einen Wert kleiner als *vier* aufweist und dass $(\text{Dy}3)^{3+}$ von zwei N^{3-} -Anionen umgeben ist, führt zu dem Schluss, dass in der Kristallstruktur von Dy_3NSe_3 keine isolierten $[\text{NDy}_4]^{9+}$ -Tetraeder anzutreffen sein werden. Wie schon so oft

in der Kristallchemie von Nitridchalkogeniden der Lanthanoide liegen eindimensionale Stränge vor, die in diesem Fall gemäß $\infty \{[\text{N}(\text{Dy}1)_{1/1}^t(\text{Dy}2)_{1/1}^t(\text{Dy}3)_{2/2}^e]^{6+}\}$ (t = terminal, e = eckenverknüpfend) aus über zwei $(\text{Dy}3)^{3+}$ -Ecken verknüpften Tetraederbaueinheiten $[\text{NDy}_4]^{9+}$ resultieren (vgl. Abb. 2). Diese Ketten $\infty \{[\text{NDy}_3]^{6+}\}$ verlaufen in der vorliegenden orthorhombischen Struktur entlang $[010]$ und sind wie in Abbildung 3 verdeutlicht nach Art einer hexagonalen Stabpackung angeordnet. Der dreidimensionale Zusammenhalt und die Gewährleistung der Elektroneutralität in der Kristallstruktur von Dy_3NSe_3 werden durch die drei kristallographisch unterschiedlichen Se^{2-} -Anionen gesichert, von denen $(\text{Se}2)^{2-}$, wie bereits erläutert und in der Abbildung durch gestrichelte Bindungen hervorgehoben, nur schwach an $(\text{Dy}3)^{3+}$ koordiniert ist.

Trotz identischer physikalischer und chemischer Bedingungen zeigte sich nach Reaktionsende beim Blick durch ein Stereomikroskop, dass sich das Produkt des Holmiumexperiments bei gleicher Zielvorgabe maßgeblich vom analogen Dysprosiumfall unterschied. Anstatt dunkelbrauner Nadeln (Dy_3NSe_3) lagen hier nach Reaktionsende gelbe, flächenreiche, isometrische Einkristalle vor. Die durch Röntgenbeugungsmethoden ermittelte monokline und basiszentrierte Metrik ($a = 1152,93(8)$, $b = 1006,61(7)$, $c = 1248,76(9)$ pm, $\beta = 112,847(3)^\circ$) wies auf keine bislang bekannte Verbindung auf dem Gebiet von Nitridchalkogeniden der Lanthanoide hin, so dass erst die Auswertung des vollständigen Datensatzes ein neues, obschon formelgleiches, Nitridselenid des Holmiums (Ho_3NSe_3) offenbarte. Die Kristallstruktur umfasst, wie schon für Dy_3NSe_3 , erneut drei kristallographisch unterschiedliche M^{3+} -Kationen sowie ein N^{3-} - und drei Se^{2-} -Anionen, welche allesamt die allgemeinen Punktlage $8f$ besetzen und somit im Gegensatz zur Dysprosiumverbindung ($Z = 4$) einen doppelt so großen Zellinhalt ($Z = 8$) bewirken. Bei den in Abbildung 4 gezeigten Koordinationspolyedern handelt es sich ausnahmslos um verzerrte Oktaeder, deren Ecken aus zwei N^{3-} und vier Se^{2-} (für $(\text{Ho}1)^{3+}$) sowie aus jeweils *einem* N^{3-} - und *fünf* Se^{2-} -Anionen (für $(\text{Ho}2)^{3+}$ und $(\text{Ho}3)^{3+}$) bestehen. Hier steht die allgemein gültige Abnahme der Koordinationszahl für die drei in Dy_3NSe_3 (Abb. 1) und Ho_3NSe_3 (Abb. 4) betrachteten Polyeder um Dy^{3+} und Ho^{3+} im guten Einklang mit dem beim Übergang von Dy^{3+} zu Ho^{3+} absinkenden Ionenradius von 91 auf 90 pm (jeweils für CN = 6) [22]. Den in Tabelle 5 aufgelisteten Abständen $d(\text{Ho}^{3+}-\text{Se}^{2-})$ von 281 bis 302 pm folgt als nächst kürzester $\text{Ho}^{3+}-\text{Se}^{2-}$ -Kontakt ein Wert von bereits 406 pm ($= d(\text{Ho}3)^{3+} \cdots (\text{Se}2'')^{2-}$). In ihrem grundlegenden Strukturprinzip, nämlich der Kondensation von $[\text{NM}_4]^{9+}$ -Tetraedern, unterscheidet sich die Kristallstruktur von Ho_3NSe_3 , trotz identischer Zusammensetzung, fundamental von der

formelgleichen Dysprosiumverbindung. Die Verknüpfung der $[\text{NHo}_4]^{9+}$ -Baueinheiten wird zwar wiederum über nur eine Kationensorte (*hier*: Ho1), die über *zwei* N^{3-} -Nachbarn verfügt, gewährleistet, doch diesmal werden anstatt (eindimensional) unendlicher Ketten durch Kantenverknüpfung nur (nulldimensionale) diskrete Dimere $[\text{N}_2\text{Ho}_6]^{12+}$ gemäß ${}^0_{\infty}\{([\text{N}(\text{Ho}1)_{2/2}^k(\text{Ho}2)_{1/1}^t(\text{Ho}3)_{1/1}^t]^{6+})_2\}$ (k = kantenverknüpfend, t = terminal) gebildet. Als alternative Formelschreibweise zu Ho_3NSe_3 mit *acht* Formeleinheiten hat demnach $\text{Ho}_6\text{N}_2\text{Se}_6$ mit nur derer *vier* pro Elementarzelle eine durchaus stärkere Berechtigung. Solche diskreten ${}^0_{\infty}\{[\text{N}_2\text{M}_6]^{12+}\}$ -Einheiten wurden seinerzeit schon im Praseodymnitriselenid Pr_5NSe_6 [11] beschrieben, in dessen Kristallstruktur allerdings gemäß der Schreibweise $[\text{Pr}_6\text{N}_2]\text{Pr}_4\text{Se}_{12}$ auch Pr^{3+} -Kationen vorliegen, die nur von Se^{2-} -Anionen koordiniert und somit nicht am Aufbau der $[\text{NM}_4]^{9+}$ -Tetraeder beteiligt sind. Zudem liegt dort das Tetraederdoppel $[\text{N}_2\text{M}_6]^{12+}$, bedingt durch überbrückende Se^{2-} -Anionen, *nicht* ideal gestreckt vor, was im Gegensatz zu Pr_5NSe_6 in der Kristallstruktur von Ho_3NSe_3 durch die Lage des Inversionszentrums ($\bar{1}$) auf der Kantenmitte (Ho1...Ho1) unabdingbar ist (vgl. Abb. 5). Stets konnten wir bei allen bisher erhaltenen Kristallstrukturen von Lanthanoid(III)-Nitridchalkogeniden, die eine Kantenverknüpfung von $[\text{NM}_4]^{9+}$ -Tetraedern aufweisen, die kürzeste der sechs Tetraederkanten ($M\cdots M$) auch als die verknüpfende zuordnen. Hier zeichnet sich ebenfalls dieser Abstand $d(\text{Ho}1\cdots\text{Ho}1)$ mit 333 pm als kleinster innerhalb der sechs Tetraederkanten (333 – 416 pm) aus. Auf dieser Grundlage lässt sich sogar der recht kleine Winkel ($\angle(\text{Ho}1-\text{N}-\text{Ho}1)$ von 94° in Richtung der verknüpfenden Kante erklären, der sich durch einen sehr großen Gegenwinkel ($\angle(\text{Ho}1-\text{N}-\text{Ho}3')$ von 136° kompensieren lässt (vgl. Tab. 5). Für die Dysprosiumverbindung Dy_3NSe_3 mit Kettenstruktur werden diesbezüglich aufgrund der fehlenden Kantenverknüpfung mit Werten zwischen 102 und 116° deutlich geringere Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel ($109,5^\circ$) beobachtet. Gegensätzlich verhalten sich aber die tetraederrelevanten Abstände $d(\text{N}^{3-}-\text{M}^{3+})$, die in der Kristallstruktur von Dy_3NSe_3 eine recht große Spanne ($217 - 232$ pm) aufweisen und durch die Bildung einer $\text{Dy}_3-\text{N}-\text{Dy}_3$ -Kettenlinie, die mit $d(\text{Dy}3\cdots\text{Dy}3) \approx 394$ pm gleichzeitig auch die kürzeste Repetitionsperiode ($\equiv b$ -Achse) der gesamten Kristallstruktur darstellt, verursacht wird. Dieser Befund spielt in der Kristallstruktur von Ho_3NSe_3 keine Rolle, was sich in dem viel homogenen Abstandsintervall $d(\text{N}^{3-}-\text{Ho}^{3+})$ von 222 bis 227 pm widerspiegelt. Abbildung 6 zeigt die Projektion der Kristallstruktur von Ho_3NSe_3 in die (010)-Ebene (*oben*) sowie mit Blick entlang $[110]$ (*unten*). In beiden Ansichten sind zwar die isoliert vorliegenden Tetraederdoppel ${}^0_{\infty}\{[\text{N}_2\text{Ho}_6]^{6+}\}$ gut erkennbar, doch werden durch die drei kristallographisch

unterschiedlichen Se^{2-} -Anionen, die wiederum den Ladungsausgleich und die dreidimensionale Verknüpfung bewirken, in der standardmäßig gezeigten monoklinen *ac*-Ebene (*oben*) die Tetraederecken ($\equiv \text{Ho}^{3+}$ -Kationen) vollständig verdeckt. Einen besseren Einblick gewährt dagegen der *untere* Teil von Abbildung 6, der darüber hinaus zusammen mit dem *oberen* Bild die Verknüpfung der Tetraederdoppel $[\text{N}_2\text{Ho}_6]^{12+}$ durch die Se^{2-} -Anionen in alle drei Raumrichtungen verdeutlicht. Die für die Nitridulfide $M_3\text{NS}_3$ ($M = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd} - \text{Dy}$) [3] von uns beschriebene Unterteilung in die drei *pseudo*-Strukturtypen (La_3NS_3 -, Sm_3NS_3 - und Dy_3NS_3 -Typ), bei denen sich die Koordinationszahlen vom größeren La^{3+} - bis hin zum kleineren Dy^{3+} -Kation teils kontinuierlich, teils diskontinuierlich erniedrigen, spiegelt sich zwar in der *nicht*-linearen Schrumpfung von *a*- und *c*-Achse wider, *nicht* jedoch im molaren Volumen der Elementarzellen. Hier beobachtet man in der Reihe von La_3NS_3 ($V_m = 100,59 \text{ cm}^3/\text{mol}$) bis hin zu Dy_3NS_3 ($V_m = 87,33 \text{ cm}^3/\text{mol}$) eine stetige mittlere Abnahme des Wertes für V_m von rund 1,5 % zwischen zwei benachbarten Lanthanoid(III)-Kationen. Im krassen Gegensatz dazu stehen die hier vorgestellten Nitridselenide Dy_3NSE_3 und Ho_3NSE_3 : Die Werte von $96,24 \text{ cm}^3/\text{mol}$ für die Dysprosium- und $100,53 \text{ cm}^3/\text{mol}$ für die in der Reihe der Lanthanoide direkt nachfolgende Holmiumverbindung zeigen sogar einen *nicht* zu erwartenden Anstieg des molaren Volumens um etwa 4,5 %, womit sich die neuartige Holmiumverbindung (Ho_3NSE_3) wohl als potentielle Niederdruck- oder Hochtemperaturform der gesamten $M_3\text{NSE}_3$ -Serie, auf alle Fälle aber als Phase mit der niedrigeren Dichte ($D_x(\text{Dy}_3\text{NSE}_3) = 7,673 \text{ g/cm}^3$ vs. $D_x(\text{Ho}_3\text{NSE}_3) = 7,417 \text{ g/cm}^3$) präsentiert. Ob es letztendlich gelingt, mit verdichtenden Hochdruckpräparationstechniken diese monokline Phase in die orthorhombische Struktur zu überführen, bleibt genauso ein lohnendes Ziel für zukünftige Experimente, wie Versuche zur Darstellung der übrigen noch fehlenden Nitridselenide $M_3\text{NSE}_3$ der Selten-Erd-Elemente ($M = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), wenn man bedenkt, dass für die Elemente Europium und Ytterbium gegenüber den reduzierend wirkenden Selenid-Anionen wohl eher die Zweiwertigkeit wahrscheinlich ist.

Da wir nach der röntgenographischen Charakterisierung des ersten Lanthanoid(III)-Nitridsulfids Sm_3NS_3 [2] in der Literatur sogleich auf *Zintl*-Phasen mit *anti*-isotyper Kristallstruktur wie z. B. Ca_3AlAs_3 [23] gestoßen sind, haben wir im Laufe der Zeit nach erfolgter Strukturbestimmung an neuen Nitridchalkogeniden und deren Derivaten stets versucht, Analogieschlüsse zu diesen Verbindungsklassen oder auch zu Thio- und Selenoferraten herzustellen. So konnten wir für die Nitridselenide $M_4\text{N}_2\text{Se}_3$ ($M = \text{Pr}, \text{Nd}$; monoklin, *C2/c*) [7, 10], die Nitridtelluride $M_4\text{N}_2\text{Te}_3$ ($M = \text{La} - \text{Nd}$; orthorhombisch, *Pnma*)

[8] und für die quaternären Halogenidderivate $M_4NCh_3X_3$ ($M = \text{La} - \text{Nd}, \text{Gd}$; $Ch = \text{S}, \text{Se}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$; hexagonal, $P6_3mc$) [13] bereits *anti*-Isotypie mit $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{As}_4$ [24], $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{P}_4$ [25] und $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{P}_4$ [26] im Falle der monoklinen Kristallstrukturen oder mit $\text{A}_3\text{Fe}_2\text{Ch}_4$ ($A = \text{Na} - \text{Cs}$; $Ch = \text{S}, \text{Se}$) [27, 28] für die orthorhombischen Nitridtelluride sowie mit Na_6FeS_4 [29], $\text{Na}_3\text{Ca}_3\text{AlAs}_4$ [30] und $\text{Na}_3\text{Sr}_3\text{GaP}_4$ [31] für die hexagonalen Halogenidderivate belegen. Was uns beim eingehenden Studium der Literatur jedoch nie verborgen blieb, war die Existenz von *Zintl*-Phasen, in denen diskrete Dimere aus zwei kantenverknüpften Tetraedern die Struktur beherrschen. Nach detailliertem Vergleich solcher Verbindungen z. B. $\text{Ba}_6\text{Al}_2\text{Sb}_6$ (orthorhombisch, $Cmce$) [23] $\text{Ba}_6\text{Ga}_2\text{Sb}_6$ (orthorhombisch, $Pnma$) [32], $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ (monoklin, $C2/m$) [33], $\text{K}_6\text{Fe}_2\text{Se}_6$ (monoklin, $P2_1/c$) [27], $\text{Cs}_6\text{Fe}_2\text{S}_6$ (orthorhombisch, $Cmce$) [34] oder $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{N}_6$ (monoklin, $P2_1/c$) [35] mit dem hier nun endlich erhaltenen Ho_3NSe_3 mit seinen diskreten Dimeren $[\text{N}_2\text{Ho}_6]^{12+}$ konnten wir wider Erwarten *keine* Isotypie feststellen, so dass wir hier in der Tat mit $\text{Ho}_6\text{N}_2\text{Se}_6$ einen neuen Strukturtyp präsentieren dürften („besser eine starke Behauptung als ein schwacher Beweis“ [36]). Bleibt zu hoffen, dass uns bei weiteren Umsetzungen der schweren Lanthanoide mit Chalkogenen und Natriumazid doch noch solche Verbindungen $M_6\text{N}_2\text{Ch}_6$ in die Hände fallen werden, die mit *Zintl*-Phasen *anti*-isotyp kristallisieren.

Dank

Der Praktikantin des Anorganisch-Chemischen Praktikums für Fortgeschrittene, Frau *cand. chem. Johanna Bruckner*, die durch gewissenhafte und geduldige Bearbeitung ihrer Präparatelite im Rahmen eines erweiterten Forschungspraktikums zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat, möchten wir an dieser Stelle unseren aufrichtigen Dank aussprechen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Bonn), dem Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt a. M.) und dem Land Baden-Württemberg (Stuttgart) sind wir für die finanzielle Unterstützung durch Sach- und Personalmittel ebenfalls zu Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] Th. Schleid, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, 33, 227; *Mater. Sci. Forum* **1999**, 315–317, 163; Th. Schleid, F. Lissner, *J. Alloys Compds.* **2008**, 451, 610; F. Lissner, Th. Schleid, *Angew. Chem.*, in Vorbereitung.
- [2] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1771.
- [3] F. Lissner, M. Meyer, R. K. Kremer, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1995.
- [4] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1741.
- [5] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 2003.
- [6] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2179.
- [7] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1027.
- [8] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1119.
- [9] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1167.
- [10] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 427.
- [11] F. Lissner, O. Janka, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2005**, Suppl. 22, 166.
- [12] F. Lissner, Th. Schleid, *J. Alloys Compds.* **2006**, 418, 68; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, 634, 2061.
- [13] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1998; Th. Schleid, M. Meyer, *Z. Kristallogr. NCS* **1996**, 211, 187; M. Meyer, *Dissertation*, Univ. Hannover **1996**; F. Lissner, M. Meyer, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
- [14] F. Lissner, M. Meyer, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 275; M. Meyer, Th. Schleid, *Z. Kristallogr. NCS* **1999**, 214, 23; F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57b, 1079.
- [15] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1747; S. Strobel, F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Naturforsch.*, in Vorbereitung.
- [16] M. Meyer, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **1999**, Suppl. 16, 49.
- [17] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2002**, Suppl. 19, 112; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1973.
- [18] F. Lissner, K. Lindermayr, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2008**, Suppl. 28, 158.
- [19] W. Herrendorf, H. Bärnighausen, *HABITUS: Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur als Version X-SHAPE* (Version 1.06, Fa. STOE & Cie., Darmstadt **1999**), Karlsruhe **1993**, Gießen **1996**.

- [20] G. M. Sheldrick, *SHELX-97*: Programm zur Bestimmung und Verfeinerung von Kristallstrukturen aus Röntgenbeugungsdaten, Göttingen **1997**.
- [21] Th. Hahn, A. J. C. Wilson (Eds.), *International Tables for Crystallography*, Vol. C, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London **1992**.
- [22] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A 32, 751.
- [23] G. Cordier, G. Savelsberg, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1982**, 37 b, 975.
- [24] G. Cordier, E. Czech, M. Jakowski, H. Schäfer, *Rev. Chim. Miner.* **1981**, 18, 9.
- [25] M. Somer, W. Carillo-Cabrera, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. NCS* **1998**, 213, 4.
- [26] M. Somer, W. Carillo-Cabrera, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. NCS* **1998**, 213, 230.
- [27] W. Bronger, H. S. Genin, P. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 274.
- [28] K. O. Klepp, H. Boller, *Monatsh. Chem.* **1981**, 112, 83;
W. Bronger, U. Ruschewitz, P. Müller, *J. Alloys Compds.* **1995**, 218, 22;
K. O. Klepp, W. Sparlinek, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 626;
K. O. Klepp, S. Pantschov, H. Boller, *Z. Kristallogr. NCS* **2000**, 215, 5.
- [29] W. Bronger, H. Balk-Hardtdegen, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 616, 14.
- [30] M. Somer, W. Carillo-Cabrera, K. Peters, H. G. von Schnering, G. Cordier, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 550.
- [31] M. Somer, W. Carillo-Cabrera, J. Nuss, K. Peters, H. G. von Schnering, G. Cordier, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 479.
- [32] G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40 b, 1100.
- [33] H.-J. Deiseroth, *Z. Naturforsch.* **1980**, 35 b, 953.
- [34] W. Bronger, U. Ruschewitz, P. Müller, *J. Alloys Compds.* **1992**, 187, 95.
- [35] M. Ludwig, R. Niewa, R. Kniep, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54 b, 461.
- [36] G. Meyer, private Mitteilung.

Tabelle 1 Die *nicht*-isotypen Nitridselenide Dy₃NSe₃ und Ho₃NSe₃: Kristallographische Daten und ihre Bestimmung^{a)}

		Dy ₃ NSe ₃	Ho ₃ NSe ₃
Gitterkonstanten,	<i>a</i> /pm	1245,38(9)	1152,93(8)
	<i>b</i> /pm	393,69(3)	1006,61(7)
	<i>c</i> /pm	1303,74(9)	1248,76(9)
	β /grd	90	112,847(3)
Molvolumen ^{a)} , $V_m/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$		96,235(8)	100,534(8)
Dichte ^{a)} , $D_x/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$		7,673	7,417
Z		4	8
Kristallsystem		orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe		<i>Pnma</i> (Nr. 62)	<i>C2/c</i> (Nr. 15)
Messgerät		– Kappa-CCD –	
Strahlung		– Mo-K α (Graphitmonochromator; $\lambda = 71,07 \text{ pm}$) –	
Messbereich (Θ_{max} /grd)		28,11	28,13
Indizierungsbereich,	$\pm h_{\text{max}}$	16	15
	$\pm l_{\text{max}}$	5	13
	$\pm k_{\text{max}}$	17	16
F(000)		1228	2480
μ/mm^{-1}		51,66	51,42
Datenkorrekturen		– Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren –	
Absorption		– Programm X- <i>SHAPE</i> [19] –	
Extinktionskoeffizient ($\text{g}/10^{-4}$)		6(1)	2(1)
gemessene Reflexe		9964	12294
symmetrieunabhängige Reflexe		891	1639
$R_{\text{int}} / R_{\sigma}$		0,095 / 0,032	0,095 / 0,056
Strukturbestimmung und -verfeinerung		– Programmsystem <i>SHELX-97</i> [20] –	
Streufaktoren		– <i>International Tables, Vol. C</i> [21] –	
Goodness-of-Fit		1,078	1,092
R_1 (für alle Reflexe)		0,039	0,053
R_1 (mit $4\sigma(F_o)$ -Schranke)		0,034	0,038
Reflexe oberhalb der 4σ -Schranke		818	1332
w R_2 (für alle Reflexe)		0,081	0,084

Tabelle 1 (*Fortsetzung*)

Restelektronendichten

($e^- \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, max./min.)

3,06 / –2,82

2,22 / –2,19

a) weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-420156 (Dy_3NSe_3) und CSD-420157 (Ho_3NSe_3) angefordert werden.

Tabelle 2 Dy₃NSe₃: Atomlagen und anisotrope thermische Auslenkungsparameter

<i>Lageparameter</i>		<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>		
Dy1	(4 <i>c</i>)	0,06423(5)	¹ / ₄	0,63204(5)		
Dy2	(4 <i>c</i>)	0,70552(5)	¹ / ₄	0,64162(5)		
Dy3	(4 <i>c</i>)	0,54295(5)	¹ / ₄	0,35074(5)		
N	(4 <i>c</i>)	0,0369(9)	¹ / ₄	0,7961(9)		
Se1	(4 <i>c</i>)	0,86986(11)	¹ / ₄	0,00473(11)		
Se2	(4 <i>c</i>)	0,09769(11)	¹ / ₄	0,39952(11)		
Se3	(4 <i>c</i>)	0,77550(11)	¹ / ₄	0,31198(11)		
<i>Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter^{a)}</i>						
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Dy1	174(4)	83(3)	61(3)	0	−4(2)	0
Dy2	148(4)	82(3)	81(3)	0	1(2)	0
Dy3	124(4)	76(3)	90(3)	0	−4(2)	0
N	194(66)	123(60)	68(48)	0	26(43)	0
Se1	164(7)	86(6)	67(6)	0	8(5)	0
Se2	143(7)	107(7)	105(6)	0	8(5)	0
Se3	145(7)	84(6)	90(6)	0	5(5)	0

^{a)} definiert als Temperaturfaktor in der Form: $\exp[-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + b^{*2}k^2U_{22} + c^{*2}l^2U_{33} + 2b^{*}c^{*}klU_{23} + 2a^{*}c^{*}hlU_{13} + 2a^{*}b^{*}hkU_{12})]$; U_{ij} in pm².

Tabelle 3 Ho₃NSe₃: Atomlagen und anisotrope thermische Auslenkungsparameter

<i>Lageparameter</i>		<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Ho1	(8f)	0,31996(5)	0,34112(5)	0,11881(4)
Ho2	(8f)	0,07384(5)	0,13766(5)	0,12254(4)
Ho3	(8f)	0,17923(5)	0,42743(5)	0,38710(4)
N	(8f)	0,2424(9)	0,1317(9)	0,0772(8)
Se1	(8f)	0,17379(11)	0,13336(11)	0,37172(9)
Se2	(8f)	0,08080(11)	0,41568(11)	0,13996(9)
Se3	(8f)	0,42711(11)	0,35313(11)	0,37316(9)

<i>Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter^{a)}</i>						
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ho1	48(3)	46(3)	39(3)	−10(2)	10(2)	−14(2)
Ho2	48(3)	55(3)	61(3)	−5(2)	26(2)	−10(2)
Ho3	61(3)	43(3)	68(3)	−4(2)	4(2)	−14(2)
N	71(45)	56(43)	77(46)	−5(35)	22(38)	−12(36)
Se1	59(5)	42(5)	47(5)	15(4)	7(4)	10(4)
Se2	68(5)	57(5)	79(5)	−3(4)	22(4)	0(4)
Se3	46(5)	78(5)	32(5)	−6(4)	−4(4)	3(4)

^{a)} definiert als Temperaturfaktor in der Form: $\exp[-2\pi^2(a^{*2}h^2U_{11} + b^{*2}k^2U_{22} + c^{*2}l^2U_{33} + 2b^{*}c^{*}klU_{23} + 2a^{*}c^{*}hlU_{13} + 2a^{*}b^{*}hkU_{12})]$; U_{ij} in pm².

Tabelle 4 Dy₃NSe₃: Ausgewählte interatomare Abstände (*d*/pm) und Winkel (φ /grd)

Dy1 – N (1×)	216,6	Dy2 – N (1×)	225,1	Dy3 – N (2×)	231,8
– Se2 (2×)	284,8	– Se1 (2×)	281,8	– Se1 (1×)	286,3
– Se3 (2×)	289,7	– Se3 (2×)	297,7	– Se3 (1×)	294,0
– Se2' (1×)	306,0	– Se2' (2×)	318,9	– Se1' (2×)	301,4
				– Se2 (1×)	333,3
N – Dy1 (1×)	216,6	Dy1 – N – Dy2 (1×)	102,1		
– Dy2 (1×)	225,1	Dy2 – N – Dy3 (2×)	106,8		
– Dy3 (2×)	231,8	Dy1 – N – Dy3 (2×)	111,8		
		Dy3 – N – Dy3 (1×)	116,3		

Tabelle 5 Ho₃NSe₃: Ausgewählte interatomare Abstände (*d*/pm) und Winkel (φ /grd)

Ho1 – N (1×)	227,0	Ho2 – N (1×)	222,6	Ho3 – N (1×)	222,0
– N' (1×)	228,4	– Se2 (1×)	280,6	– Se2 (1×)	284,7
– Se3 (1×)	288,1	– Se3 (1×)	286,5	– Se2' (1×)	288,6
– Se3' (1×)	293,0	– Se1 (1×)	286,8	– Se1 (1×)	289,0
– Se1 (1×)	294,4	– Se1' (1×)	288,4	– Se1' (1×)	296,5
– Se2 (1×)	296,7	– Se3' (1×)	291,2	– Se3 (1×)	302,4
N – Ho3 (1×)	222,0	Ho1 – N – Ho1 (1×)	93,8		
– Ho2 (1×)	222,6	Ho1 – N – Ho2 (1×)	102,8		
– Ho1 (1×)	227,0	Ho1 – N – Ho3 (1×)	105,1		
– Ho1' (1×)	228,4	Ho2 – N – Ho3 (1×)	107,5		
		Ho1 – N – Ho2' (1×)	109,1		
		Ho1 – N – Ho3' (1×)	136,1		

Tabelle 6 Dy₃NSe₃ vs. Ho₃NSe₃: Motive der gegenseitigen Zuordnung

	N	Se1	Se2	Se3	CN
Dy1	1/1	0/0	3/3	2/2	6
Dy2	1/1	2/2	2/2	2/2	7
Dy3	2/2	3/3	0+1/0+1	1/1	6+1
CN	4	5	5+1	5	
<hr/>					
Ho1	2/2	1/1	1/1	2/2	6
Ho2	1/1	2/2	1/1	2/2	6
Ho3	1/1	2/2	2/2	1/1	6
CN	4	5	4	5	

Abbildungen

Abb. 1 Koordinationspolyeder [(Dy1)NSe₅], [(Dy2)NSe₆] und [(Dy3)N₂Se₄₊₁] (von *oben* nach *unten*) um die Dy³⁺-Kationen in der orthorhombischen Kristallstruktur von Dy₃NSe₃

Abb. 2 Unendliche Kette $\frac{1}{\infty} \{ [N(Dy1)_{\frac{1}{1/1}}^t (Dy2)_{\frac{1}{1/1}}^t (Dy3)_{\frac{2}{2/2}}^e]^{6+} \} (\equiv [NDy_3]^{6+})$ aus eckenverknüpften [NDy₄]⁹⁺-Tetraedern in der orthorhombischen Kristallstruktur von Dy₃NSe₃

Abb. 3 Projektion der orthorhombischen Kristallstruktur von Dy₃NSe₃ auf (010)

Abb. 4 Koordinationspolyeder [(Ho1)N₂Se₄], [(Ho2)NSe₅] und [(Ho3)NSe₅] (von *oben* nach *unten*) um die Ho³⁺-Kationen in der monoklinen Kristallstruktur von Ho₃NSe₃

Abb. 5 Dimer $\frac{0}{\infty} \{ ([N(Ho1)_{\frac{k}{2/2}}^k (Ho2)_{\frac{1}{1/1}}^t (Ho3)_{\frac{1}{1/1}}^t]^{6+})_2 \} (\equiv [N_2Ho_6]^{12+})$ aus zwei kantenverknüpften [NHo₄]⁹⁺-Tetraedern in monoklinen Kristallstruktur von Ho₃NSe₃

Abb. 6 Projektion der monoklinen Kristallstruktur von Ho₃NSe₃ auf die (010)-Ebene (*oben*) sowie mit Blick entlang [110] (*unten*)

Abb. 1 Koordinationspolyeder $[(\text{Dy}1)\text{NSe}_5]$, $[(\text{Dy}2)\text{NSe}_6]$ und $[(\text{Dy}3)\text{N}_2\text{Se}_{4+1}]$ (von *oben* nach *unten*) um die Dy^{3+} -Kationen in der orthorhombischen Kristallstruktur von Dy_3NSe_3

Abb. 2 Unendliche Kette $\frac{1}{\infty} \{ [N(Dy1)_{1/1}^t (Dy2)_{1/1}^t (Dy3)_{2/2}^e]^{6+} \} (\equiv [NDy_3]^{6+})$ aus eckenverknüpften $[NDy_4]^{9+}$ -Tetraedern in der orthorhombischen Kristallstruktur von Dy_3NSe_3

Abb. 3 Projektion der orthorhombischen Kristallstruktur von Dy_3NSe_3 auf (010)

Abb. 4 Koordinationspolyeder $[(\text{Ho}1)\text{N}_2\text{Se}_4]$, $[(\text{Ho}2)\text{NSe}_5]$ und $[(\text{Ho}3)\text{NSe}_5]$ (von *oben* nach *unten*) um die Ho^{3+} -Kationen in der monoklinen Kristallstruktur von Ho_3NSe_3

Abb. 5 Dimer $\left\{ \left(\left[\text{N}(\text{Ho}1)_{2/2}^k (\text{Ho}2)_{1/1}^t (\text{Ho}3)_{1/1}^t \right]^{6+} \right)_2 \right\} (\equiv [\text{N}_2\text{Ho}_6]^{12+})$ aus zwei kantenverknüpften $[\text{NHo}_4]^{9+}$ -Tetraedern in monoklinen Kristallstruktur von Ho_3NSe_3

Abb. 6 Projektion der monoklinen Kristallstruktur von Ho_3NSe_3 auf die (010)-Ebene (*oben*) sowie mit Blick entlang $[110]$ (*unten*)