Seltenerdethenidhalogenide $\text{Ln}_{2n+6}(\text{C}_2)_n+4\text{X}_{2n+2}$: Darstellung, Struktur, Verwachsung und Verzwillingung

Hansjürgen Mattausch, Lorenz Kienle, Viola Duppel, Constantin Hoch, Arndt Simon

► To cite this version:

Hansjürgen Mattausch, Lorenz Kienle, Viola Duppel, Constantin Hoch, Arndt Simon. Seltenerdethenidhalogenide $\text{Ln}_{2n+6}(\text{C}_2)_n+4\text{X}_{2n+2}$: Darstellung, Struktur, Verwachsung und Verzwillingung. Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2009, 635 (11), pp.1527. 10.1002/zaac.200900289 . hal-00508910

HAL Id: hal-00508910

<https://hal.science/hal-00508910>

Submitted on 7 Aug 2010

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

**Seltenerdethenidhalogenide $Ln_{2n+6}(C_2)_{n+4}X_{2n+2}$: Darstellung,
Struktur, Verwachsung und Verzwillingung**

Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.200900289
Wiley - Manuscript type:	Article
Date Submitted by the Author:	02-Jun-2009
Complete List of Authors:	Mattausch, Hansjürgen; Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Kienle, Lorenz; Christian-Albrechts-Universität, Institut für Materialwissenschaften, Technische Fakultät Duppel, Viola; Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Hoch, Constantin; Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Simon, Arndt; Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Keywords:	Lanthanoids, Ethenides, Halogenides, Cluster, Nanoporous

Seltenerdethenidhalogenide $Ln_{2n+6}(C_2)_{n+4}X_{2n+2}$:

Darstellung, Struktur, Verwachsung und Verzwillingung.

Hansjürgen Mattausch^{a,*}, L. Kienle^b, V. Duppel^a, Constantin Hoch^a, und Arndt Simon^a

^a Stuttgart, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung

^b Kiel, Institut für Materialwissenschaften, Technische Fakultät, Christian-Albrechts-Universität
Kiel

Bei der Redaktion eingegangen am:

Professor Heinrich Oppermann zum 75. Geburtstag gewidmet

* Dr. Hj. Mattausch,
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstr. 1, D-70569 Stuttgart
Fax: +49 711 689 1091, E-Mail: Hj.Mattausch@fkf.mpg.de

Rare Earth Ethenide-Halides $Ln_{2n+6}(C_2)_{n+4}X_{2n+2}$:

Preparation, Crystal Structure, Intergrowth and Twinning.

Abstract

Preparation, crystal structure, intergrowth and twinning of the compounds $La_{10}(C_2)_6Br_6$, $Ce_{10}(C_2)_6Br_6$ and $Gd_{10}(C_2)_6Cl_6$ are described.

The compounds $Ln_{10}(C_2)_6X_6$ are formed by heating mixtures of LnX_3 , Ln and C in tantalum capsules under Ar atmosphere with the ratio $LnX_3:Ln:C = 2:4:6$ for $La_{10}(C_2)_6Br_6$ at 1040 °C, 30 d (yield ca. 20 %), $Ce_{10}(C_2)_6Br_6$ at 1200 °C, 12 d, (80 %), $Pr_{10}(C_2)_6Br_6$ at 1140 °C, 5 d, (20 %) and 2:8:12 for $Gd_{10}(C_2)_6Cl_6$ at 1170 °C, 39 d, (100 %). They crystallize isotypical in a new structure type in $C2/m$ with $a = 22.809(5)$ Å, $b = 3.9855(8)$ Å, $c = 16.599(3)$ Å, $\beta = 123.32(3)^\circ$ ($La_{10}(C_2)_6Br_6$), $a = 22.483(5)$ Å, $b = 3.9253(8)$ Å, $c = 16.375(3)$ Å, $\beta = 123.15(3)^\circ$ ($Ce_{10}(C_2)_6Br_6$), $a = 22.360(10)$ Å, $b = 3.895(2)$ Å, $c = 16.269(8)$ Å, $\beta = 123.44(3)^\circ$ ($Pr_{10}(C_2)_6Br_6$) and $a = 21.507(4)$ Å, $b = 3.7193(7)$ Å, $c = 15.331(3)$ Å, $\beta = 123.34(3)^\circ$ ($Gd_{10}(C_2)_6Cl_6$).

The structure of $Ln_{10}(C_2)_6X_6$ is composed of Ln octahedra centered by (C_2) groups, which are connected via common edges to form sheets which are further connected perpendicularly by chains of Ln triple octahedra to form tunnels, which contain the X atoms coordinating the triangular faces of the Ln octahedra.

The compounds are semiconductors according to ionic formulations $(Ln^{3+})_{10}(C_2^{4-})_6(X^-)_6$ suggested by the C-C double bond assignment.

Keywords: Lanthanum, Cerium, Praseodymium, Gadolinium, Carbon, Chlorine, Bromine, Cluster, Ethenide, Nanoporous, Crystal structure.

Einleitung

In den Kristallstrukturen reduzierter Seltenerdhalogenide ($Ln/X \leq 2$) liegen isolierte und kondensierte Ln -Cluster vor [1-4]. Deren Zentren (Z) sind überwiegend durch Nichtmetallatome, wie H, C, B [5], Si [6], aber auch durch Metallatome Al [7], Ga [8], Ge [9] sowie Übergangsmetallatome Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Os [10], Au [11] besetzt. Zweidimensionale Kondensation der Cluster in all-*trans*-Verknüpfung führt zu planaren und gewellten, *trans-cis*-Verknüpfung zu gewinkelten Ln -Doppelschichten. Mit $Z = C$ sind Methanide (C^{4-}), wie in La_2CCl [12], oder Ethenide (C_2^{4-}) in $Y_2(C_2)Br_2$ [13] und den Wellenstrukturen von $La_6(C_2)_3Cl_4$ [14] bis $La_{36}(C_2)_{18}Cl_{23}$ [15], sowie in gewinkelter Anordnung bei $Gd_6Cl_5C_3$ [16] und $Gd_4C_2X_3$ [17] bekannt. Die Halogenatome befinden sich zwischen den Ln_6Z -Oktaederschichten. Für $Ln/X = 2$ trennt eine Schicht aus X -Atomen die Ln - Z - Ln -Schichtpakete, für $Ln/X = 1$ sind es Doppelschichten. Zwischen diesen Grenzzusammensetzungen liegt gemischte Verknüpfung über ein bzw. zwei Halogenatome vor.

Hier beschreiben wir Darstellung, Struktur, Verwachsung und Verzwillingung der neuen Seltenerdethenidhalogenide mit Tunnelstruktur $Ln_{2n+6}(C_2)_{n+4}X_{2n+2}$ im Bereich $n = 1 - 3$ und deren Fehlordnung.

Experimentelles

Ausgangsstoffe und Präparation

Als Ausgangsstoffe wurden sublimiertes Ln -Metall, (99.99 %; Fa. Alfa - A. Johnson Matthey Company), Graphitpulver (reinst; Fa. Aldrich) und LnX_3 verwendet. Die zu ca. 0.5 mm großen Körnern zerkleinerten Metalle, $LaBr_3$ bzw. $GdCl_3$ (aus den Sesquioxiden Ln_2O_3 nach der Ammoniumhalogenidmethode [18]) oder $CeBr_3$ (aus Ce-Metall und HBr [19, 20] dargestellt und in Ta-Gefäßen destilliert [21]) und Graphitpulver (im Hochvakuum bei 1075 °C (24 h) ausgeheizt) wurden unter Argon in Schlenk-Gefäßen aufbewahrt und im Handschuhkasten (Fa. M. Braun) unter Ar gehandhabt.

Die Reaktion erfolgte in Tantalampullen, die unter Argon gasdicht zugeschweißt und zum Schutz gegen Oxidation in Kieselglas eingeschmolzen wurden. Einkristalle von $La_{10}(C_2)_6Br_6$ wurden durch mehrtägiges Tempern von 760 mg $LaBr_3$, 560 mg La und 72 mg C (Molverhältnis 2:4:6) bei 1040 °C (Anteil ca. 20 %), $Ce_{10}(C_2)_6Br_6$ von 760 mg $CeBr_3$, 560 mg La und 70 mg C (Molverhältnis 2:4:6) 1200 °C (Anteil ca. 80 %) und $Gd_{10}(C_2)_6Cl_6$ von 527 mg $GdCl_3$, 1258 mg Gd und 144 mg C (Molverhältnis 2:8:12) 1170 °C (röntgenrein) erhalten. $Pr_{10}(C_2)_6Br_6$ entstand als mikrokristallines Pulver beim Erhitzen von 381 mg $PrBr_3$, 564 mg Pr und 72 mg C (Molverhältnis 2:8:12) bei 1140 °C (Anteil ca. 20 %).

Die Verbindungen bilden bronzefarbene Polyeder und sind gegen Luft und Feuchtigkeit empfindlich.

Röntgendiffraktometrie

Röntgenpulverdiagramme wurden in modifizierter Guinier-Anordnung [22] (Detektion mit Imaging plates, Fuji BAS-5000) sowie mit einem Stoe STADI P-Pulverdiffraktometer mit $CuK\alpha_1$ -Strahlung (Silicium als Standard) gemessen. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten

$a = 22.360(10) \text{ \AA}$, $b = 3.895(2) \text{ \AA}$, $c = 16.269(8) \text{ \AA}$ und $\beta = 123.44(3)^\circ$ von $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$ wurden 25 eindeutig indizierbare Reflexe verwendet.

Einkristalle wurden unter getrocknetem Petroleum ausgesucht, unter Argon in Glaskapillaren eingeschmolzen und mittels Precession-Aufnahmen auf ihre Qualität überprüft. Intensitätsdaten wurden auf einem Diffraktometer mit Flächendetektor (Stoe IPDS II, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung) gesammelt. Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturverfeinerung finden sich in Tabelle 1, in den Tabellen 2 bis 4 sind die verfeinerten Atomkoordinaten, anisotrope Auslenkungsparameter und die wichtigsten Abstände zusammengefasst. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49)7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-420616 ($\text{La}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$), CSD-420617 ($\text{Ce}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$) und CSD-420618 ($\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Cl}_6$) angefordert werden.

HRTEM-Untersuchungen

HRTEM-Untersuchungen von Proben der Bruttozusammensetzungen $\text{La}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$ und $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Cl}_6$ wurden mit einem Elektronenmikroskop Philips CM30 ST durchgeführt (300 kV, LaB_6 -Kathode, $C_s = 1.15 \text{ mm}$). Die Kristalle wurden hierzu unter trockenem Argon zerdrückt und auf einem C-Cu-Netz mittels einer speziellen Apparatur [23] in das Mikroskop eingeschleust. Bei allen Untersuchungen wurde ein analytischer Doppelkipphalter (Fa. Gatan, maximale Verkippung 25°) verwendet. Für die Feinbereichsbeugung wurde eine Blende gewählt, welche die Elektronenbeugung auf einen ausgewählten kreisförmigen Bereich (Durchmesser 250 nm) der Kristallite eingrenzt. Sämtliche hochaufgelösten Abbildungen wurden nach der Fouriertransformation mittels einer geeigneten Maske gefiltert (Software: Digital Micrograph 3.6.1, Gatan). Zur Simulation der hochaufgelösten Abbildungen (multislice Verfahren, Fokusunschärfe: $70 \text{ \AA}$, Halbwinkel der Strahldivergenz: 1.2 mrad) stand das EMS-Programmpaket zur Verfügung [24]. Sämtliche Simulationsrechnungen basieren auf den Atomparametern der

Röntgeneinkristallstrukturanalyse. Im Falle von $\text{La}_8(\text{C}_2)_5\text{Br}_4$ wurden die Atomparameter von $\text{La}_8(\text{C}_2)_5\text{Cl}_4$ [14] verwendet, während die Gitterparameter durch Elektronenbeugung bestimmt wurden. EDX-Analysen wurden mit einem SiLi-Detektor (Noran System 7) durchgeführt. Für die Präzessions-Elektronenbeugung [25] kam eine elektronische Strahlablenkung (Spinning Star, NanoMEGAS, Präzessionswinkel: 3°) zum Einsatz.

Elektrischer Widerstand

Der elektrische Widerstand von $\text{La}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$ wurde an einer aus polykristallinem Material gepressten Tablette von ca. 200 mg Substanz (Durchmesser 6 mm, Dicke 1.2 mm) im Temperaturintervall $1.8 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ in einem PPMS (*Quantum Design*) gemessen. Die Probe zeigt einen nahezu temperaturunabhängigen Widerstand (Abb. 1).

Ergebnisse und Diskussion

Röntgenuntersuchungen zur Struktur von $Ln_{10}(C_2)_6X_6$

Die Idealstruktur von $Ln_{10}(C_2)_6X_6$ ($Ln = La, Ce, Pr, Gd$; $X = Br, Cl$) ist in Abbildung 2 [26] als Projektion entlang [010] gezeigt. Die Bezeichnung der Atome entspricht Tabelle 2. Die Seltenerdmetallatome $Ln(1) - Ln(3)$ bilden Ln -Oktaeder, die über gemeinsame *trans*-Kanten zu einer Schicht pro Elementarzelle parallel (001) verknüpft sind. Benachbarte Schichten sind über Bänder aus Oktaedertripeln der Atome $Ln(1, 2, 4, 5)$ verknüpft. Auf diese Art entstehen Tunnel längs [010], in denen sich die Halogenatome X befinden. Sie koordinieren die Ln -Oktaeder über deren freie Kanten. Die Ln -Oktaeder sind zentriert durch C_2 -Gruppen, C(1)-C(4) und C(6)-C(6) in den Schichten und C(2)-C(5) und C(3)-C(3) in den Bändern. Wie in $Ln_8(C_2)_5Cl_4$ [14] lässt sich die Struktur von $Ln_{10}(C_2)_6X_6$ als kubisch dichte Packung der Anionen (C_2) und X mit der Stapelung $\cdots A B' C' A' B \cdots$ beschreiben. In A, B, C, liegen ausschließlich Schichten aus (C_2), in A', B', C' solche aus $2/3 X$ und $1/3 (C_2)$ vor. Die Oktaederlücken um die (C_2)-Anionen sind mit Ln -Atomen besetzt, wohingegen die oktaedrischen Lücken, die ausschließlich von den Halogenatomen gebildet werden, frei bleiben.

Die Daten der Kristallstrukturverfeinerungen für $Ln_{10}(C_2)_6X_6$ sind in Tabelle 1 zusammen gefasst. Die hohen Restelektronendichten ($\leq 22.6 \text{ e/\AA}^3$) sind auffällig. In den Abbildungen 3 ($La_{10}(C_2)_6Br_6$) und 4 ($Gd_{10}(C_2)_6Cl_6$) sind die in Differenzfouriersynthesen zusätzlich gefundenen Elektronendichtemaxima graphisch hervorgehoben. Beide Abbildungen zeigen die Strukturen in Projektionen längs [010] und sind mit Abbildung 2 zu vergleichen. Bei $Ln_{10}(C_2)_6Br_6$ ($Ln = La, Ce$) wird generell zusätzliche Elektronendichte in den Zentren der Ln -Oktaeder und in den Oktaederlücken der Br-Atome sowie in der Nähe der $Ln(5)$ -Atome gefunden (vgl. Abb. 3). Dagegen wird bei $Gd_{10}(C_2)_6Cl_6$ zusätzliche Dichte um nahezu alle Gd- und Cl-Atome und in den Lücken der Cl-Oktaeder beobachtet (vgl. Abb. 4).

Die zusätzlich gefundenen Elektronendichtemaxima für $La_{10}(C_2)_6Br_6$ lassen sich im Groben zwanglos durch Verwachsung zweier Kristalle längs [010] mit einer Drehung bzw. Spiegelung

verstehen. Einzelheiten bleiben jedoch unklar. Die Natur dieser Fehlordnung wird im ganzen Umfang bei der Untersuchung der Realstrukturen der Verbindungen $\text{La}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$ und $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Cl}_6$ im Elektronenmikroskop sichtbar.

HRTEM-Untersuchungen zur Realstruktur von $\text{Ln}_{10}(\text{C}_2)_6\text{X}_6$

Kristallite von Proben der Bruttozusammensetzungen $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Cl}_6$ und $\text{La}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$ zeigen ausgeprägte Abweichungen von einer periodischen Idealstruktur. Da sich die beobachteten Phänomene beider Proben prinzipiell nicht unterscheiden, wird im Folgenden eine zusammenfassende Beschreibung gegeben.

Sämtliche Kristallite besitzen eine lamellare Domänenstruktur, die durch Verkipfungsexperimente innerhalb der experimentellen Grenzen verifiziert werden konnte. In den einzelnen Lamellen können die charakteristischen Struktur motive der Idealstrukturen (vgl. Röntgenanalyse) eindeutig identifiziert werden. Die simulierte Abbildung und die überlagerte Strukturprojektion in Abb. 5a erlaubt die Zuordnung der Kontraste zu den spezifischen Strukturmerkmalen des $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Cl}_6$ -Typs längs der Zonenachse [010]. Besonders auffällig sind dabei Gruppen aus sechs hellen Punkten, welche unter den gegebenen Bedingungen (Fokus, Probendicke t , etc.) mit den Cl-Atomen korrelieren. Die hervorragende Übereinstimmung zwischen Experiment und eingefügter Simulation (Abb. 5b) unterstreicht die Zuordnung dieser Domäne zum $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Cl}_6$ -Typ, vgl. auch Abbildungen bei stärkerer Defokussierung. Bei ausreichenden Abmessungen der einzelnen Domänen konnten Feinbereichs- (SAED) und Präzessionselektronenbeugungs- (PED) Diagramme aufgenommen werden. Als besonders wertvoll erweist sich hier die PED, da mit dieser Methode selbst bei relativ dicken Proben quasi-kinematische Intensitäten aufgenommen werden können. Dies unterstreicht die Gegenüberstellung von PED-Diagrammen und berechneten Beugungsdiagrammen für vier unterschiedliche Zonenachsenorientierungen in Abb. 5c. Die Experimente zeigen die nach der kinematischen Näherung zu erwartende Differenzierung der Reflexintensitäten, welche in dieser Ausprägung in den konventionellen SAED-Diagrammen nicht beobachtet wird. Domänen des Strukturtyps von $\text{La}_8(\text{C}_2)_5\text{Cl}_4$ werden in beiden Proben gefunden,

allerdings mit größerer Häufigkeit für die Probe mit der Bruttozusammensetzung $\text{La}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$. Die simulierte Abbildung zeigt nun vier anstelle der sechs hellen Punkte, vgl. Abb. 5a und 6a, wenn für die Simulationen jeweils ähnliche Parameter vorgegeben werden. Dies beruht auf den längs [010] deutlich zu Tage tretenden Unterschieden der charakteristischen Strukturmerkmale, z. B. dem Auftreten von sechs ($\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Cl}_6$ -Typ, Abb. 5a), bzw. vier Säulen von Halogenatomen ($\text{La}_8(\text{C}_2)_5\text{Cl}_4$ -Typ, Abb. 6a), welche parallel [010] verlaufen. Ähnlich wie bei $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Cl}_6$ ergibt sich für die Domänen $\text{La}_8(\text{C}_2)_5\text{Br}_4$ eine überzeugende Übereinstimmung zwischen den Experimenten und den simulierten Abbildungen bei zunehmender Defokussierung (Abb. 6b). Außerdem verweisen die Gitterparameter und Reflexintensitäten der PED-Diagramme (Abb. 6c) auf $\text{La}_8(\text{C}_2)_5\text{Br}_4$. Für die nachfolgende Diskussion soll ein weiteres spezifisches Merkmal der Hochauflösungskontraste verdeutlicht werden. Im Scherzerfokus ($\Delta f \sim -55 \text{ nm}$) treten je nach Strukturtyp einzelne helle Punkte (vgl. Abb. 6b, unten) bzw. helle Doppelpunkte (vgl. Abb. 5b, Mitte) mit hoher Intensität auf, vgl. ovale Markierungen. In ausreichend dünnen Proben und unter Voraussetzung eines schwachen Phasenobjekts können die Kontraste auf der Basis des projizierten Kristallpotentials interpretiert werden. Die hellen Kontraste entsprechen dabei niedrigen Beträgen des Potentials, z. B. den längs der Projektionsachse überlagerten Lücken der Struktur. In den vorliegenden Fällen korrelieren die hellen Punkte mit den Lücken, welche von den Halogenatomen umschlossen werden. Damit ist nachvollziehbar, dass sich für den $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Cl}_6$ -Typ zwei Punkte ergeben müssen, da hier zwei Lücken von sechs Halogenatomen umgeben sind, bzw. ein Punkt für den $\text{La}_8(\text{C}_2)_5\text{Br}_4$ -Typ, da hier vier Halogenatome eine Lücke umschließen.

Die chemische und strukturelle Verwandtschaft der beiden Verbindungen deutet bereits auf die mögliche Existenz von chemischen Verwachsungen hin, die tatsächlich häufig beobachtet wurde. Die Breite der Lamellen, die eindeutig einem der beiden Strukturtypen zugeordnet werden können, variieren, aber ihre Ausrichtung ist stets parallel (001). Der Ausschnitt des PED-Diagramms in Abbildung 7a zeigt scheinbare Reflexaufspaltungen, die aber, wie durch die überlagerten Elementarmaschen gezeigt, auf den unterschiedlichen Gitterparametern der verwachsenen Strukturen beruhen. Im gezeigten Fall konzentrieren sich die diffusen Intensitäten auf den Punkten

der reziproken Gitter der Komponenten, was auf die Anwesenheit breiterer Lamellen im durchstrahlten Kristallbereich schließen lässt. Dies wird auch durch HRTEM bestätigt, allerdings findet sich hier auch der besonders interessante Fall einer interlamellaren Verwachsung, vgl. Abb. 7b. Die Abbildung wurde nahe Scherzerfokus aufgenommen, vgl. Diskussion oben. Wie für eine chemische Verwachsung von $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Cl}_6$ -Typ und $\text{Gd}_8(\text{C}_2)_5\text{Cl}_4$ zu erwarten, bilden sich (001)-Lamellen mit jeweils hellen Einzel- bzw. Doppelpunkten, vgl. auch exemplarische Markierungen. Die Verwachsung erscheint im Rahmen des Auflösungsvermögens des Elektronenmikroskops vollkommen kongruent, so dass die beiden lamellaren Komponenten der Realkristalle als Bausteine eines Strukturbaukastens interpretiert werden können. Im Falle der interlamellaren Verwachsungen erhält man in den Beugungsdiagrammen und den Fouriertransformierten hochaufgelöster Abbildungen diffuse Streifen 00l.

Das Baukastensystem wird durch eine weitere Möglichkeit einer kongruenten Verwachsung erweitert. Es handelt sich um eine polysynthetische Verzwillingung, welche für beide Strukturtypen nach ähnlichen Zwillingsgesetzen erfolgt. Bei der Verzwillingung bilden sich (100)- bzw. (-301)-Lamellen (für den $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Cl}_6$ -Typ, vgl. auch supporting material 2, bzw. $\text{Gd}_8(\text{C}_2)_5\text{Cl}_4$ -Typ), welche ohne erkennbare Fehlpassung verknüpft sind. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 8a rautenförmige Bausteine mit systematischer Orientierung gemäß der Verzwillingung gezeigt. Ihre Anordnung in der verzwillingten Realstruktur (Abb. 8b) ist durch die in Abb. 8a gezeigten Symbole verdeutlicht. Innerhalb des gewählten Bildausschnittes sind mehrere Zwillinglamellen zu erkennen (vgl. Pfeile und Markierungen am linken und rechten Bildrand), auch Zwillinglamellen mit geringster Dicke, entsprechend einer einzigen Reihe von Bausteinen.

Die Kombination der beiden oben beschriebenen Realstrukturphänomene erscheint nicht trivial, da die Ausrichtung der konstituierenden Lamellen nicht parallel ist und sich somit die Frage nach der strukturellen Kompatibilität stellt. Trotzdem werden Kristallite beobachtet, die gleichzeitig verzwillingt und chemisch verwachsen sind, wie anhand der hochaufgelösten Abbildung in Abb. 8c gezeigt. Die Markierungen heben exemplarisch die Orientierung und Art einiger rautenförmiger Strukturbausteine hervor. In diesem Fall enthalten die Fouriertransformierten

1 hochaufgelöster Abbildungen zwei unabhängige Scharen diffuser Streifen, so dass ein diffuses
2
3 Rautenmuster entsteht, welches die Hauptstruktureflecke der gerade vorliegenden
4
5 Hauptkomponente schneidet, vgl. Abb. 8c.

7
8 Nachdem sich die Bausteine im Falle der chemischen Verwachsung trotz ihrer unterschiedlichen
9
10 Abmessungen als kompatibel erwiesen haben, stellt sich nun die Frage, ob weitere Variationen
11
12 durch HRTEM nachgewiesen werden können. Man könnte sich z. B. Verbindungen
13
14 $Ln_{2n+8}(C_2)_{n+5}X_{2n+4}$ mit $n > 2$ vorstellen, in welchen der Halogenkern des rautenförmigen Bausteins
15
16 um $2n$ weitere Halogenatome verlängert wird. Ein ähnliches Szenario fand sich in jüngerer Zeit bei
17
18 phasoidartig verwachsenen Seltenerdmetallcarbiden [27, 28] und einigen Carbiddinitriden [29].
19
20 Tatsächlich beobachteten wir in wenigen Kristalliten mit chemischer Verwachsung auch Hinweise
21
22 auf längere Bausteine, die allerdings stets nur in Form einzelner breiter Lamellen parallel zu den
23
24 (001) Ebenen des $Gd_{10}(C_2)_6Cl_6$ -Typ auftreten. Die Dicke der Lamellen kann aus den HRTEM-
25
26 Abbildungen abgeschätzt werden, so dass überprüft werden kann, welcher Strukturbaustein
27
28 vorliegt. In Abb. 9 (Probe $Gd_{10}(C_2)_6Cl_6$) wurden hierzu die Abstände der Mittelpunkte
29
30 benachbarter Lamellen ausgemessen. Für Lamellen analog denen von $Gd_{10}(C_2)_6Cl_6$ (zwei helle
31
32 Punkte im Scherzerfokus, vgl. oben) ergibt sich erwartungsgemäß ein Abstand von ca. 13.3 Å, wie
33
34 das oben beigefügte Linienprofil verdeutlicht. Ebenfalls ist zu sehen, dass eine breitere Lamelle,
35
36 mit einem Abstand von ca. 16.5 Å zum Mittelpunkt der benachbarten Lamellen vorliegt. Dieser
37
38 Wert korreliert mit dem erwarteten Wert für die äquivalente, jedoch hypothetische Struktur einer
39
40 Verbindung $Gd_{12}(C_2)_7Cl_8$. Weiterhin sind in der breiten Lamelle drei helle Punkte im
41
42 Scherzerfokus zu erkennen (vgl. auch das Linienprofil), wie dies für einen Kern des
43
44 rautenförmigen Bausteins aus acht Halogenatomen zu erwarten ist.

Zusammenfassung

Mit $\text{La}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$, $\text{Ce}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$ und $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Cl}_6$ wurden drei Verbindungen der Reihe $\text{Ln}_{2n+6}(\text{C}_2)_{n+4}\text{X}_{2n+2}$ dargestellt und röntgenographisch und mittels HRTEM charakterisiert. Zusätzlich konnten die Phasen $\text{La}_8(\text{C}_2)_5\text{Br}_4$, $\text{Gd}_8(\text{C}_2)_5\text{Cl}_4$ und $\text{Gd}_{12}(\text{C}_2)_7\text{Cl}_8$ bei HRTEM-Untersuchungen nachgewiesen werden. Neben Verbindungen der Reihe $\text{Ln}_{2n+6}(\text{C}_2)_{n+4}\text{X}_{2n+2}$ mit $n = 1, 2, 3$, ist eine Reihe $\text{Ln}_{2n+8}(\text{C}_2)_{n+5}\text{X}_{2n+4}$ vorstellbar. Weitere Untersuchungen an Proben mit systematischen Variationen der Syntheseparameter müssen zeigen, ob derartige Ausschnitte aus unbekannten Strukturen nicht nur als singuläres, sondern als wesentliches Merkmal einer fehlgeordneten Realstruktur erhalten werden können.

Die näher charakterisierten Realstrukturen zeigen enge Beziehungen dieser Verbindungen zu Phasoiden [30] und Vertretern mit „chemical twinning“ [31].

Frau C. Kamella danken wir für die Anfertigung der Abbildungen, Frau Siegle für Messung der elektrischen Leitfähigkeit, Frau Brücher für die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität, Herrn R. Eger und Herrn S. Kozak für Probenpräparationen.

1	Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für La ₁₀ (C ₂) ₆ Br ₆ , Ce ₁₀ (C ₂) ₆ Br ₆ und Gd ₁₀ (C ₂) ₆ Cl ₆ .			
2				
3				
4				
5	Summenformel	La ₁₀ (C ₂) ₆ Br ₆	Ce ₁₀ (C ₂) ₆ Br ₆	Gd ₁₀ (C ₂) ₆ Cl ₆
6	Molmasse [g/mol]	2012.68	2024.78	1929.32
7				
8	Farbe, Form	bronze, Vielflächner	bronze, Vielflächner	bronze, Prisma
9				
10	Temperatur [K]	---	293(2)	---
11	Wellenlänge [Å]	---	0.71073 (MoKα)	---
12				
13	Kristallsystem	---	monoklin	---
14	Raumgruppe	---	C2/m (Nr. 12)	---
15				
16	Zelldimensionen [Å, °]	a = 22.809(5),	a = 22.483(5),	a = 21.507(4),
17		b = 3.9855(8),	b = 3.9253(8),	b = 3.7193(7),
18		c = 16.599(3),	c = 16.375(3),	c = 15.331(3),
19		β = 123.32(3)	β = 123.15(3)	β = 123.34(3)
20				
21	Zellvolumen [Å ³]	1260.9(4)	1209.9(4)	1024.5(3)
22				
23	Formeleinheiten pro Zelle	---	2	---
24				
25	Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	5.301	5.558	6.254
26				
27	Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	26.035	28.289	32.642
28				
29	F(000)	1704	1724	1628
30	Kristallgröße [mm ³]	0.2 × 0.08 × 0.08	0.08 × 0.06 × 0.02	0.26 × 0.10 × 0.06
31				
32	Diffraktometer	---	IPDS II (Stoe, Darmstadt)	---
33	Gemessener θ-Bereich [°]	2.14 ≤ θ ≤ 29.00	1.49 ≤ θ ≤ 23.04	2.27 ≤ θ ≤ 31.86
34				
35	Indexbereich	-31 ≤ h ≤ 31,	-23 ≤ h ≤ 25,	-31 ≤ h ≤ 31,
36		-5 ≤ k ≤ 5,	-4 ≤ k ≤ 4,	-5 ≤ k ≤ 5,
37		-22 ≤ l ≤ 22	-18 ≤ l ≤ 18	-22 ≤ l ≤ 22
38				
39	Anzahl d. gemessenen Reflexe	5888	3378	6078
40	Anzahl d. unabhängigen Reflexe	1864	1061	1992
41				
42	Absorptionskorrektur	numerisch [32]	numerisch [32]	semiempirisch [33]
43				
44	Max., min. Transmission	0.1922, 0.0556	0.2891, 0.1872	0.968, 0.169
45				
46	Strukturlösung	---	Direkte Methoden [34]	---
47	Verfeinerung	---	Vollmatrix-Least-Squares für F ² [35]	---
48				
49	Daten / Parameter	1864 / 67	1061 / 67	1992 / 67
50	Goodness-of-Fit für F ²	1.035	1.302	1.484
51				
52	R-Werte [I ≤ 2σ(I)]	R1 = 0.054,	R1 = 0.089,	R1 = 0.080,
53		wR2 = 0.118	wR2 = 0.228	wR2 = 0.204
54				
55	R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.064,	R1 = 0.095,	R1 = 0.089,
56		wR2 = 0.123	wR2 = 0.232	wR2 = 0.208
57				
58	Größtes Maximum / Minimum [e Å ⁻³]	12.58 / -3.31	22.60 / -3.51	21.46 / -9.83
59				
60				

Tabelle 2. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für $\text{La}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$, $\text{Ce}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$ und $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Cl}_6$. Alle Atome besetzen die Position mit Wyckoff-Nr. $4i$ ($x,0,z$). U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors; in Klammern Standardabweichungen der letzten Stelle.

$\text{La}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$				$\text{Ce}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$			$\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Cl}_6$		
Atom	x/a	z/c	U_{eq}	x/a	z/c	U_{eq}	x/a	z/c	U_{eq}
Ln1	.1698(1)	.3800(1)	15(1)	.1699(1)	.3795(1)	13(1)	.1710(1)	.3789(1)	8(1)
Ln2	.8343(1)	.3955(1)	13(1)	.8340(1)	.3957(1)	12(1)	.8350(1)	.3937(1)	9(1)
Ln3	.4984(1)	.3935(1)	12(1)	.4981(1)	.3939(1)	11(1)	.4939(1)	.3865(1)	7(1)
Ln4	.1619(1)	.1420(1)	17(1)	.1624(1)	.1431(2)	16(1)	.1639(1)	.1400(1)	12(1)
Ln5	.4962(1)	.1020(1)	13(1)	.4964(1)	.1019(2)	11(1)	.4934(1)	.1037(1)	10(1)
X1	.3301(1)	.2468(1)	18(1)	.3299(2)	.2466(2)	15(1)	.3294(3)	.2488(4)	13(1)
X2	.6696(1)	.0077(1)	21(1)	.6703(2)	.0075(3)	18(1)	.6697(3)	.0107(5)	16(1)
X3	.9846(1)	.2386(1)	23(1)	.9834(3)	.2381(3)	23(1)	.9731(4)	.2294(5)	19(1)
C1	.631(1)	.467(1)	12(2)	.629(2)	.464(3)	19(9)	.623(1)	.459(2)	9(3)
C2	.630(1)	.229(1)	22(3)	.625(2)	.229(3)	3(1)	.625(1)	.227(2)	9(3)
C3	.036(1)	.032(1)	7(2)	.038(2)	.032(2)	1(6)	.037(1)	.029(2)	15(4)
C4	.308(1)	.487(1)	15(3)	.312(2)	.491(2)	7(7)	.306(1)	.485(2)	12(4)
C5	.687(1)	.270(1)	14(2)	.687(2)	.265(2)	5(7)	.696(1)	.274(2)	12(4)
C6	.965(1)	.476(1)	7(2)	.965(2)	.477(2)	0(6)	.965(1)	.472(2)	18(4)

Tabelle 3. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für $\text{La}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$, $\text{Ce}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$ und $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Cl}_6$. Der anisotrope Auslenkungsfaktor hat die Form $\exp\{-2\pi^2[U_{11}(ha^*)^2 + \dots + 2U_{12}hka^*b^*]\}$; $U_{23} = U_{12} = 0$; in Klammern Standardabweichungen der letzten Stelle.

$\text{La}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}$					$\text{Ce}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}$					$\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Cl}$				
6					6					6				
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}
La1	15(1)	13(1)	17(1)	10(1)	Ce1	13(1)	13(1)	16(1)	10(1)	Gd1	11(1)	8(1)	5(1)	5(1)
La2	13(1)	11(1)	16(1)	8(1)	Ce2	10(1)	13(1)	15(1)	8(1)	Gd2	13(1)	8(1)	9(1)	8(1)
La3	13(1)	10(1)	13(1)	6(1)	Ce3	09(1)	9(1)	11(1)	3(1)	Gd3	10(1)	7(1)	3(1)	3(1)
La4	15(1)	14(1)	19(1)	8(1)	Ce4	14(1)	13(1)	18(1)	7(1)	Gd4	19(1)	9(1)	8(1)	6(1)
La5	14(1)	10(1)	14(1)	8(1)	Ce5	11(1)	8(1)	13(1)	5(1)	Gd5	14(1)	9(1)	7(1)	6(1)
Br1	17(1)	20(1)	18(1)	10(1)	Br1	11(2)	22(2)	12(2)	7(2)	Cl1	12(2)	15(2)	11(2)	6(2)
Br2	22(1)	21(1)	25(1)	16(1)	Br2	16(2)	19(2)	21(2)	11(2)	Cl2	18(2)	16(2)	14(2)	9(2)
Br3	43(1)	12(1)	23(1)	24(1)	Br3	37(2)	16(2)	22(2)	20(2)	Cl3	30(3)	15(2)	12(2)	11(2)

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

Tabelle 4. Kürzeste Abstände [Å] für $\text{La}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$, $\text{Ce}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$ und $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Cl}_6$ berechnet mit den Gitterparametern der Einkristallmessung; in Klammern Standardabweichungen der letzten Stelle.

$\text{La}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$		La5–Br3	3.137(1)	Ce4–Ce5	4.127(3)
La1–La1	3.986(1)	La5–C2	2.57(2)	Ce4–Br1	3.174(4)
La1–La1	4.149(2)	La5–C3	2.70(1)	Ce4–Br2	3.040(3)
La1–La2	3.777(1)	La5–C3	2.77(1)	Ce4–C2	2.80(3)
La1–La2	4.130(1)	C1–C4	1.16(2)	Ce4–C3	2.36(3)
La1–La3	4.500(1)	C2–C5	1.11(2)	Ce4–C5	2.63(2)
La1–La4	4.854(1)	C3–C3	1.36(2)	Ce5–Ce5	3.429(4)
La1–La5	4.568(2)	C6–C6	1.32(2)	Ce5–Ce5	3.925(1)
La1–Br3	3.529(3)			Ce5–Br2	3.148(4)
La1–C1	2.87(1)	$\text{Ce}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$		Ce5–Br3	3.103(3)
La1–C2	2.93(1)	Ce1–Ce1	3.925(1)	Ce5–C2	2.47(5)
La1–C4	2.64(2)	Ce1–Ce1	4.106(4)	Ce5–C3	2.69(2)
La1–C4	2.80(1)	Ce1–Ce2	3.730(3)	Ce5–C3	2.72(2)
La1–C5	2.87(1)	Ce1–Ce2	4.059(2)	C1–C4	1.13(5)
La2–La2	3.986(1)	Ce1–Ce3	4.452(3)	C2–C5	1.18(6)
La2–La3	4.015(2)	Ce1–Ce4	3.782(3)	C3–C3	1.44(6)
La2–La3	4.258(1)	Ce1–Ce5	4.509(3)	C6–C6	1.34(6)
La2–La4	4.354(2)	Ce1–Br3	3.510(5)		
La2–Br1	3.133(1)	Ce1–C1	2.83(3)	$\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Cl}_6$	
La2–C1	2.80(1)	Ce1–C2	2.87(3)	Gd1–Gd1	3.719(1)
La2–C4	2.77(1)	Ce1–C4	2.67(3)	Gd1–Gd1	3.863(2)
La2–C5	2.81(2)	Ce1–C4	2.74(2)	Gd1–Gd2	3.559(2)
La2–C6	2.52(1)	Ce1–C5	2.88(2)	Gd1–Gd2	3.884(1)
La3–La3	3.498(2)	Ce2–Ce2	3.925(1)	Gd1–Gd3	4.296(2)
La3–La3	3.986(1)	Ce2–Ce3	3.968(3)	Gd1–Gd4	3.581(2)
La3–Br1	3.224(2)	Ce2–Ce3	4.192(2)	Gd1–Gd5	4.259(2)
La3–Br3	3.129(1)	Ce2–Ce4	4.289(3)	Gd1–Cl3	3.555(5)
La3–C1	2.56(1)	Ce2–Br1	3.095(3)	Gd1–C1	2.73(2)
La3–C6	2.72(1)	Ce2–C1	2.78(3)	Gd1–C2	2.71(2)
La3–C6	2.75(1)	Ce2–C4	2.73(2)	Gd1–C4	2.43(2)
La4–La4	3.986(1)	Ce2–C5	2.79(3)	Gd1–C4	2.63(2)
La4–La5	3.991(1)	Ce2–C6	2.47(3)	Gd1–C5	2.70(2)
La4–La5	4.164(2)	Ce3–Ce3	3.429(4)	Gd2–Gd2	3.719(1)
La4–Br1	3.228(2)	Ce3–Ce3	3.925(1)	Gd2–Gd3	3.837(2)
La4–Br2	3.067(1)	Ce3–Br1	3.184(4)	Gd2–Gd3	4.945(1)
La4–C2	2.79(1)	Ce3–Br3	3.089(3)	Gd2–Gd4	4.049(2)
La4–C3	2.42(1)	Ce3–C1	2.50(4)	Gd2–Cl1	2.848(4)
La4–C5	2.73(1)	Ce3–C6	2.66(2)	Gd2–C1	2.67(2)
La5–La5	3.483(2)	Ce3–C6	2.72(2)	Gd2–C4	2.60(2)
La5–La5	3.986(1)	Ce4–Ce4	3.925(1)	Gd2–C5	2.51(2)
La5–Br2	3.170(2)	Ce4–Ce5	3.935(3)		

1	Gd2–C6	2.37(2)	Gd4–Gd5	3.870(2)	Gd5–C2	2.38(2)
2	Gd3–Gd3	3.345(2)	Gd4–Cl1	2.987(5)	Gd5–C3	2.56(2)
3	Gd3–Gd3	3.719(1)	Gd4–Cl2	2.771(4)	Gd5–C3	2.61(2)
4	Gd3–Cl1	2.960(5)	Gd4–C2	2.68(2)	C1–C4	1.28(3)
5	Gd3–Cl3	3.876(5)	Gd4–C3	2.30(2)	C2–C5	1.28(3)
6	Gd3–C1	2.35(2)	Gd4–C5	2.56(2)	C3–C3	1.31(4)
7	Gd3–C6	2.54(2)	Gd5–Gd5	3.244(2)	C6–C6	1.25(5)
8	Gd3–C6	2.62(2)	Gd5–Gd5	3.719(1)		
9	Gd4–Gd4	3.719(1)	Gd5–Cl2	2.935(6)		
10	Gd4–Gd5	3.869(2)	Gd5–Cl3	2.879(5)		
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						

Bildunterschriften

Abbildung 1

Elektrischer Widerstand eines Pulverpresslings von $\text{La}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$, gemessen zwischen Raumtemperatur und 5 K (Aufheizkurve rote, Abkühlkurve blaue Dreiecke).

Abbildung 2:

Projektion der Kristallstruktur von $\text{La}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$ entlang [010.] Die Nummerierung der Atome entspricht Tabelle 2. Die La-Atome sind als schwarze, die Br-Atome als rote und die C-Atome als graue Kreise dargestellt. Die Elementarzelle ist hervorgehoben.

Abbildung 3:

Projektion der Kristallstruktur von $\text{La}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$; Darstellung wie in Abb. 1. Restelektronendichtemaxima in der Nähe der La-Atome, in Zentren der La- und der Br-Oktaeder sind durch hellblaue Kreise hervorgehoben.

Abbildung 4:

Projektion der Kristallstruktur von $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Cl}_6$ Darstellung wie Abb. 1. Die Restelektronendichtemaxima um Gd-, Cl-Atome und in Lücken der Cl-Oktaeder sind durch hellblaue Kreise hervorgehoben.

Abbildung 5:

HRTEM und Elektronenbeugung (PED) an einzelnen Domänen von $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Cl}_6$. a)

1
2
3
4
5
6 Simulierte hochaufgelöste Abbildung mit überlagerter Strukturprojektion ($[010]$, $\Delta f = -$
7
8 10 nm , $t = 3.9 \text{ nm}$). b) Fokusserserie mit eingefügten simulierten Abbildungen ($[010]$, Δf : siehe
9
10 Beschriftung, $t = 3.9 \text{ nm}$). c) Präzessionsaufnahmen (linke Spalte) und berechnete Diagramme
11
12 (rechte Spalte, kinematische Näherung; Zonenachsen: siehe Beschriftung).
13
14
15
16

17
18 Abbildung 6:

19
20 HRTEM und Elektronenbeugung (PED) an einzelnen Domänen vom $\text{La}_8(\text{C}_2)_5\text{Cl}_4$ -Typ in
21
22 $\text{La}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$. a) Simulierte hochaufgelöste Abbildung mit überlagerter Strukturprojektion
23
24 ($[010]$, $\Delta f = 0 \text{ nm}$, $t = 4.0 \text{ nm}$). b) Fokusserserie mit eingefügten simulierten Abbildungen ($[010]$,
25
26 f : siehe Beschriftung, $t = 4.0 \text{ nm}$). c) Präzessionsaufnahmen (linke Spalte) und berechnete
27
28 Diagramme (rechte Spalte, kinematische Näherung; Zonenachsen: siehe Beschriftung).
29
30
31
32
33

34
35 Abbildung 7:

36
37 Chemische Verwachsungen in der Probe $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Cl}_6$. a) PED-Diagramm mit überlagerten
38
39 Elementarmaschen für den $\text{Gd}_8(\text{C}_2)_5\text{Cl}_4$ - (gelbe Markierungen) bzw. den $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Cl}_6$ -Typ
40
41 (rote Markierungen). b) Hochaufgelöste Abbildung ($f \sim -55 \text{ nm}$) mit nanoskaliger
42
43 Verwachsung, vgl. Text.
44
45
46
47
48

49
50 Abbildung 8:

51
52 a) Polysynthetische Verzwillingung von $\text{La}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$, Zonenachse $[010]$. Schema der
53
54 rautenförmigen Strukturbausteine, b) HRTEM-Abbildung von nanoskopischen
55
56 Zwillingslamellen. Die Pfeile deuten die Ausrichtung der Zwillingslamellen an, c)
57
58 Kombination von Verzwillingung und chemischer Verwachsung, HRTEM und
59
60

Fouriertransformierte eines größeren Ausschnitts.

Abbildung 9:

Hinweis auf eine breite Lamelle in $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Cl}_6$, Zonenachse [010], mit Linienprofil, vgl. Text.

Supporting Material 1:

Unten: HRTEM-Abbildung eines Kristallbereiches mit breiten Lamellen, welche dem $\text{Gd}_8(\text{C}_2)_5\text{Cl}_4^-$ bzw. dem $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Cl}_6$ -Typ zugeordnet werden können, Zonenachse [010].
Oben: Fouriertransformierte, basierend auf kreisförmigen Bildausschnitten der Komponenten (links und rechts) und der Überlagerung.

Supporting Material 2:

Polysynthetische Verzwillingung von $\text{La}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$ mit PED Diagramm, Zonenachse [010].

Literatur

- [1] A. Simon, Hj. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 15, K. A. Gscheidner, Jr. and L. Eyring, (eds.), Elsevier Science Publ., Amsterdam-London-New York-Tokio, 1991, p. 191
- [2] J. D. Corbett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 12, 556.
- [3] G. Meyer, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 93.
- [4] A. Simon, Hj. Mattausch, M. Ryazanov, R. K. Kremer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 919.
- [5] Hj. Mattausch, O. Oeckler, A. Simon, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 289, 174.
- [6] Hj. Mattausch, A. Simon, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 499.
- [7] Hj. Mattausch, O. Oeckler, C. Zheng, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1523.
- [8] C. Zheng, Hj. Mattausch, O. Oeckler, A. Simon, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3130.
- [9] Hj. Mattausch, C. Zheng, M. Ryazanov, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 302.
- [10] M. W. Payne, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2246.
- [11] Hj. Mattausch, C. Zheng, L. Kienle, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2367.
- [12] Hj. Mattausch, A. Simon, *Z. Kristallogr. NCS* **1995**, 210, 63.
- [13] A. Simon, A. Yoshiasa, M. Baecker, R. W. Henn, C. Felser, R. K. Kremer, Hj. Mattausch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 123.
- [14] Hj. Mattausch, C. Hoch, C. Zheng, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 239.
- [15] Hj. Mattausch, A. Simon, L. Kienle, J. Köhler, C. Hoch, J. Nuss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2765.
- [16] A. Simon, C. Schwarz, W. Bauhofer, *J. Less-Common Met.* **1988**, 137, 343.

- [17] C. Bauhofer, HJ. Mattausch, R. K. Kremer, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1501.
- [18] G. Meyer, P. Ax, *Mater. Res. Bull.* **1982**, 17, 1447.
- [19] M. D. Taylor, C. P. Carter, *J. Inorg.Nucl. Chem.* **1962**, 24, 387.
- [20] HJ. Mattausch, O. Oeckler, R. K. Kremer, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 518.
- [21] K. Ahn, B. J. Gibson, R. K. Kremer, HJ. Mattausch, A. Stolovits, A. Simon, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 5446.
- [22] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* **1970**, 3, 11.
- [23] P. O. Jeitschko, A. Simon, R. Ramlau, HJ. Mattausch, *Europ. Microsc. Anal.* **1997**, 2, 21.
- [24] P. A. Stadelmann, *Ultramicroscopy* **1987**, 21, 131.
- [25] a) R Vincent, P.A Midgley, *Ultramicroscopy* **1994**, 53, 271; b) J.Gjonnes, V.Hansen , A. Kreneland, *Microscopy and Microanalysis* **2004**, 10, 16, c) T. E. Weirich, J. Portillo, G. Cox, H. Hibst, S. Nicolopoulos, *Ultramicroscopy* **2006**, 106, 164; d) M. Gemmi, X. Zou, S. Hovmoller, A. Migliori, M. Vennstrom Y. Andersson, *Acta Cryst* **2003**, A59, 117.
- [26] E. Dowty, *ATOMS for Windows* Version 5.0, Shape Software, Kingsport, **1999**.
- [27] L. Kienle, M.C. Schaloske, HJ. Mattausch, V. Duppel and A. Simon, *Solid State Sciences* **2008**, 4(10), 401.
- [28] L. Kienle, HJ. Mattausch, A. Simon, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 8204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, 45, 8036.
- [29] L. Kienle, V. Duppel, HJ. Mattausch, M.C. Schaloske, and A. Simon, **2008**, EMC-Aachen, Germany, 653.
- [30] A. Magneli, *Chem. Scr.* **1989**, 26, 535.

- 1
2
3
4
5
6 [31] B. G. Hyde, A. N. Bagshaw, S. Andersson, M. O’Keefe, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1974**, 4,
7
8 43.
9
10 [32] X-SHAPE.– Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, Revision 1.03,
11
12 Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt (Germany) **1998**; X-RED – Stoe Data Reduction Program,
13
14 Revision 1.26, Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt (Germany) **2004**.
15
16
17 [33] XPREP 6.12; Bruker-AXS, **2001**.
18
19
20 [34] G. M. Sheldrick: SHELXS, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität
21
22 Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
23
24
25 [35] G. M. Sheldrick: SHELXL, Program for the Refinement of Crystal Structures,
26
27 Universität Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
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

Abbildung 1. Elektrischer Widerstand eines Pulverpresslings von $\text{La}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$, gemessen zwischen Raumtemperatur und 5 K (Aufheizkurve rote, Abkühlkurve blaue Dreiecke).

79x67mm (300 x 300 DPI)

Abbildung 2. Projektion der Kristallstruktur von $La_{10}(C_2)_6Br_6$ entlang $[010]$. Die Nummerierung der Atome entspricht Tabelle 2. Die La -Atome sind als schwarze, die Br -Atome als rote und die C -Atome als graue Kreise dargestellt. Die Elementarzelle ist hervorgehoben.

80x53mm (300 x 300 DPI)

Abbildung 3. Projektion der Kristallstruktur von $\text{La}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$; Darstellung wie in Abb. 1. Restelektronendichtemaxima in der Nähe der La-Atome, in Zentren der La- und der Br-Okttaeder sind durch hellblaue Kreise hervorgehoben.

80x51mm (300 x 300 DPI)

Abbildung 4. Projektion der Kristallstruktur von $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Cl}_6$ Darstellung wie Abb. 1. Die Restelektronendichtemaxima um Gd-, Cl-Atome und in Lücken der Cl-Oktaeder sind durch hellblaue Kreise hervorgehoben.

80x52mm (300 x 300 DPI)

Abbildung 5. HRTEM und Elektronenbeugung (PED) an einzelnen Domänen von $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Cl}_6$. a) Simulierte hochauflösende Abbildung mit überlagter Strukturprojektion ($[010]$, $f = -10 \text{ nm}$, $t = 3.9 \text{ nm}$). b) Fokussierserie mit eingefügten simulierten Abbildungen ($[010]$, f : siehe Beschriftung, $t = 3.9 \text{ nm}$). c) Präzessionsaufnahmen (linke Spalte) und berechnete Diagramme (rechte Spalte, kinematische Näherung; Zonenachsen: siehe Beschriftung).

183x188mm (300 x 300 DPI)

Abbildung 6. HRTEM und Elektronenbeugung (PED) an einzelnen Domänen vom $\text{La}_8(\text{C}_2)_5\text{Cl}_4$ -Typ in $\text{La}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$. a) Simulierte hochaufgelöste Abbildung mit überlagerter Strukturprojektion ([010], $f = 0$ nm, $t = 4.0$ nm). b) Fokusserserie mit eingefügten simulierten Abbildungen ([010], f : siehe Beschriftung, $t = 4.0$ nm). c) Präzessionsaufnahmen (linke Spalte) und berechnete Diagramme (rechte Spalte, kinematische Näherung; Zonenachsen: siehe Beschriftung).

175x188mm (300 x 300 DPI)

Abbildung 7. Chemische Verwachsungen in der Probe $Gd_{10}(C_2)_6Cl_6$. a) PED-Diagramm mit überlagerten Elementarmaschen für den $Gd_8(C_2)_5Cl_4$ - (gelbe Markierungen) bzw. den $Gd_{10}(C_2)_6Cl_6$ -Typ (rote Markierungen). b) Hochaufgelöste Abbildung ($f \sim -55 \text{ nm}$) mit nanoskaliger Verwachsung, vgl. Text.

153x180mm (300 x 300 DPI)

Abbildung 8. a) Polysynthetische Verzwilligung von $\text{La}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$, Zonenachse [010]. Schema der rautenförmigen Strukturbausteine, b) HRTEM-Abbildung von nanoskopischen Zwillingslamellen. Die Pfeile deuten die Ausrichtung der Zwillingslamellen an, c) Kombination von Verzwilligung und chemischer Verwachsung, HRTEM und Fouriertransformierte eines größeren Ausschnitts.

187x276mm (300 x 300 DPI)

Abbildung 9. Hinweis auf eine breite Lamelle in $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Cl}_6$, Zonenachse $[010]$, mit Linienprofil, vgl. Text.

122x115mm (300 x 300 DPI)

Supporting Material 1. Unten: HRTEM-Abbildung eines Kristallbereiches mit breiten Lamellen, welche dem $\text{Gd}_8(\text{C}_2)_5\text{Cl}_4$ - bzw. dem $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Cl}_6$ -Typ zugeordnet werden können, Zonenachse [010]. Oben: Fouriertransformierte, basierend auf kreisförmigen Bildausschnitten der Komponenten (links und rechts) und der Überlagerung.

139x115mm (300 x 300 DPI)

Supporting Material 2. Polysynthetische Verzwilligung von $\text{La}_{10}(\text{C}_2)_6\text{Br}_6$ mit PED-Diagramm, Zonenachse [010].

178x119mm (300 x 300 DPI)