

$SE_{19}(C_2)_3I_{34}$ ($SE = Y, Gd$): Verbindungen mit diskreten SE_6I_{12} -Clustern und isolierten SE -Atomen

$RE_{19}(C_2)_3I_{34}$ ($RE = Y, Gd$): Compounds with Discrete RE_6I_{12} Clusters and Isolated RE Atoms

Manuel C. Schaloske,^[a] Lorenz Kienle,^[b] Viola Duppel,^[a] Hansjürgen Mattausch^[a] und Arndt Simon^{*[a]}

Professor Walter Jung zum 70. Geburtstag gewidmet

Keywords: Rare Earths; Yttrium; Gadolinium; Carbides; Iodine; HRTEM

Abstract. The compounds $RE_{19}(C_2)_3I_{34}$ ($RE = Y, Gd$) were prepared from RE, REI_3 and carbon in a molar ratio of 20:34:18 by the addition of three parts of REN at 920 °C (Y) and 900 °C (Gd), respectively, forming moisture sensitive, black shiny brittle polyhedra. X-ray single crystal investigations indicated the triclinic system and E value statistics showed $P\bar{1}$, $a = 9.3683(9)$ Å, $b = 10.3410(9)$ Å, $c = 22.1726(20)$ Å, $\alpha = 79.104(10)^\circ$, $\beta = 88.175(11)^\circ$, $\gamma = 69.227(10)^\circ$ for $Y_{19}(C_2)_3I_{34}$ and $a = 9.4172(9)$ Å, $b = 10.3390(10)$ Å, $c = 22.3711(24)$ Å, $\alpha = 79.001(12)^\circ$, $\beta = 88.320(12)^\circ$, $\gamma = 69.250(11)^\circ$ for

$Gd_{19}(C_2)_3I_{34}$, respectively. The RE atoms form two sets of different RE_6 octahedra centered by C_2 groups, which are coordinated by iodine atoms above all edges. In addition one isolated RE position occurs. The refinement served problems because of significant disorder showing up in a 65 % occupation of the isolated RE position and quite significant residual electron densities near the heavy atom positions. Electron diffraction confirmed the ideal structure, however, a detailed analysis via HRTEM showed alternations in the sequence of two kinds of layers.

Einleitung

Das Konzept der Clusterkondensation hat sich als ein wertvolles Ordnungsprinzip für viele Strukturen metallreicher Verbindungen bewährt [1, 2], wobei die Strukturen einem generellen Muster folgen: Häufig können sie von Übergangsmetallclustern M_6X_8 oder M_6X_{12} ($X =$ Chalkogen, Halogen) mit oktaedrischen M_6 -Kernen abgeleitet werden. Während bei den 4d- und 5d-Metallen diese Cluster in der Regel leere M_6 -Kerne enthalten, werden die valenzelektronenarmen Cluster mit Seltenerdmetallen SE fast ausnahmslos durch zusätzliche endohedrale Atome oder Atomgruppen Z (C, C_2, B, Si etc.) stabilisiert, bisweilen unter Verlust aller Metall-Metall-Bindungen zugunsten zentral gerichteter Bindungen mit den endohedralen Atomen.

Die Übergangsmetallcluster treten vielfach anionisch auf. Die Verbindungen mit SE -Kationen wie z.B. $LuNb_6Cl_{18}$ [2, 3] haben einen Bezug zu den hier untersuchten Phasen, in denen allerdings diskrete C_2 -zentrierte $SE_6(C_2)I_{12}$ -Cluster neben einzelnen, von Iod koordinierten SE -Atomen vorliegen, wie dies im Strukturtyp $SE_6ZX_{12}SE$ [4] mit einer großen Zahl von bislang noch nicht restlos aufgeklärten Vertretern realisiert ist. Deren Realstruktur weist charakteristische Abweichungen von der Idealstruktur auf. So zeigen die isolierten Metallpositionen häufig ungewöhnlich verlängerte Auslenkungsparameter, und zudem findet sich in den von SE und X umgebenen Oktaederlücken noch Restelextronendichte.

Wir berichten hier über die beiden isotypen Verbindungen $Y_{19}(C_2)_3I_{34}$ und $Gd_{19}(C_2)_3I_{34}$, die ebenfalls isolierte Oktaeder und diskrete Metallatome in einem bislang unbekanntem Strukturtyp enthalten.

* Prof. Dr. Dr. h.c. mult. A. Simon
Fax: +49-711-689-1091
E-Mail: a.simon@fkf.mpg.de

[a] Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstr. 1
70569 Stuttgart, Germany

[b] Institut für Materialwissenschaft
Technische Fakultät
Universität Kiel
Kaiserstraße 2
24143 Kiel, Germany

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.200900483> or from the author.

Experimenteller Teil

Ausgangsstoffe, Präparation und Analyse

Sämtliche Edukte und Produkte wurden unter Argon in Schlenk-Gefäßen aufbewahrt und in einem Handschuhkasten gehandhabt. Als Ausgangsstoffe dienten Yttrium, YI_3 bzw. Gadolinium, GdI_3 und Graphitpulver unter Zugabe geringer Mengen YN bzw. GdN . Die Metalle lagen in sublimierter Form (99.99 %, Alfa-Aesar) vor. Zur Darstellung

von SEI_3 wurde das jeweilige Oxid in wässriger HI gelöst, mit NH_4I versetzt und bis zur Trockene erhitzt [5]. Das Rohprodukt wurde durch zweifache Destillation in Tantal-Gefäßen bei 800 °C (YI_3) bzw. 900 °C (GdI_3) im Hochvakuum bei einem Enddruck von 10^{-5} mbar gereinigt [6, 7]. *SEN* erhält man bei 1300 °C aus *SE*-Metall in strömendem Stickstoff [8]. Das Graphitpulver (reinst, Aldrich) wurde vor der Reaktion im Hochvakuum bei 1050 °C (24 h) ausgeheizt. Zur Reaktion wurden mechanisch zerkleinerte Metallstückchen (1–3 mm Kantenlänge) mit SEI_3 , Graphitpulver und etwas *SEN* vermengt in Tantal-Ampullen eingewogen (insgesamt 1.0 g), diese unter 1 atm Argon gasdicht zugeschweißt und zum Schutz vor Oxidation in Quarzglasampullen eingeschmolzen.

Zunächst wurde $Y_{19}(C_2)_3I_{34}$ als Nebenprodukt in einer Synthese von Carbidnitriden als Fremdphase gefunden. Zur Reproduktion wurde eine Probe aus Yttrium (0.112 g), YI_3 (0.876 g), *YN* (0.010 g) und Kohlenstoff (0.012 g) 27 Tage lang bei 920 °C getempert, eine andere aus Gadolinium (0.142 g), GdI_3 (0.825 g), *GdN* (0.023 g) und Kohlenstoff (0.010 g) für 50 Tage bei 900 °C. Beide Ampullen wurden anschließend in Wasser abgeschreckt. Man erhielt $Y_{19}(C_2)_3I_{34}$ als eine Komponente neben $Y_7C_2NI_{12}$ [9] mit etwa gleichen Anteilen und einer bislang nicht identifizierten Phase. $Gd_{19}(C_2)_3I_{34}$ bildete sich gleichfalls zu etwa 50 % neben $Gd_7C_2NI_{12}$ [unveröffentlichte Ergebnisse]. Die schwarz glänzenden, brüchigen Polyeder, die beim Zerdrücken in kleine Bruchstücke zerfallen, können optisch gut von den grün-braunen, filzartigen Carbidnitriden unterschieden und getrennt werden. Sie sind empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und zersetzen sich in feuchter Luft innerhalb von Sekunden. Die Verbindungen konnten nur mit Einwaagen erhalten werden, die (zumindest einen geringen Anteil) *SEN* enthielten.

Von der Gadoliniumverbindung wurden unter dem Mikroskop Kristalle ausgesucht und anhand zweier Proben analysiert (Gadolinium mittels ICP-AES, Iod iodometrisch, Stickstoff gasvolumetrisch nach Verbrennung, Kohlenstoff konduktometrisch über CO_2 , Mikroanalytisches Labor Pascher, Remagen.)

Die Analyse ergab folgende Massenanteile: Gd 40.2 ± 0.4 %, I 58.7 ± 0.6 %, C 1.11 ± 0.05 % und N < 0.1 %. Die Summenformel entspricht auf Iod normiert $Gd_{18.76}C_{6.79}I_{34}$ und steht in guter Übereinstimmung mit der Röntgenstrukturanalyse.

Röntgenographische Charakterisierung

Pulverförmige Reaktionsprodukte wurden zur Identifizierung der vorliegenden Phasen röntgenographisch nach der modifizierten Guinier-technik [10] charakterisiert und konnten mit einem Anteil von etwa 50 % identifiziert werden.

Einkristalle wurden unter mit Natrium getrocknetem Petroleum ausgelesen und unter Argon in dünnwandige Glaskapillaren für die Röntgenuntersuchungen eingeschmolzen. Zur Kontrolle ihrer Qualität wurden Präzessionsaufnahmen angefertigt. Intensitätsdaten wurden mit einem Flächendetektordiffraktometer (Stoe IPDS I, Ag- K_α -Strahlung) gesammelt. Experimentelle Einzelheiten zur Datensammlung, Strukturbestimmung, Orts- und Auslenkungsparameter der Atome sowie die interatomaren Abstände auf der Basis der verfeinerten Gitterparameter der Diffraktometermessung sind in den Tabellen 1 bis 3 sowie im Anhang zusammengestellt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-421057 ($Y_{19}(C_2)_3I_{34}$) bzw. CSD-421058 ($Gd_{19}(C_2)_3I_{34}$) angefordert werden.

Elektronenmikroskopie

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Elektronenmikroskop Philips CM30 ST durchgeführt (300 kV, LaB_6 -Kathode, $C_S = 1.15$ mm). Alle präparativen Arbeiten erfolgten unter getrocknetem Argon, und die vorsichtig zerdrückten Kristalle wurden auf einem Kupfernetz mit perforierter Kohlenstoffolie mittels einer speziellen Apparatur in das Mikroskop eingeschleust [11, 12]. Bei allen Untersuchungen wurde ein analytischer Doppelkipphalter (Fa. Gatan, maximale Verkippung: $\pm 25^\circ$) verwendet. Für die Feinbereichsbeugung wurde eine Blende benutzt, welche die Elektronenbeugung auf einen ausgewählten kreisförmigen Bereich (Durchmesser 250 nm) der Kristallite eingrenzt. Die Untersuchung wurde unter geringer Strahlenbelastung ("low-dose"-Bedingungen) durchgeführt, um die Strahlenbelastung der empfindlichen Probe zu minimieren. Durch Präzession des Elektronenstrahls ("Spinning Star", Fa. NanoMEGAS) kann die Vielfachstreuung im Elektronenbeugungsdiagramm (PED) auf ein Minimum reduziert werden [13], so dass ein quasi kinematisches Beugungsbild erhalten wird. Zur Simulation der Feinbereichsbeugungs- und Präzessionsdiagramme in kinematischer Näherung wurde das Emap-Programmpaket verwendet [14].

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): Atomkoordinaten, äquivalente isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter, sowie kürzeste Abstände für $Y_{19}(C_2)_3I_{34}$. Anisotrope Auslenkungsparameter für $Gd_{19}(C_2)_3I_{34}$.

Ergebnisse und Diskussion

Röntgenographisch ermittelte Struktur

Die isotypen Verbindungen $Y_{19}(C_2)_3I_{34}$ und $Gd_{19}(C_2)_3I_{34}$ kristallisieren in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 9.3683(9)$ Å, $b = 10.3410(9)$ Å, $c = 22.1726(20)$ Å, $\alpha = 79.104(10)^\circ$, $\beta = 88.175(11)^\circ$ und $\gamma = 69.227(10)^\circ$ für $Y_{19}(C_2)_3I_{34}$ bzw. $a = 9.4172(9)$ Å, $b = 10.3390(10)$ Å, $c = 22.3711(24)$ Å, $\alpha = 79.001(12)^\circ$, $\beta = 88.320(12)^\circ$ und $\gamma = 69.250(11)^\circ$ für $Gd_{19}(C_2)_3I_{34}$. Verschiedene Projektionen der Kristallstruktur sind in Abbildung 1 wiedergegeben.

In der Elementarzelle befinden sich drei SE_6 -Einzeloktaeder, von denen eines (1) ein Inversionszentrum enthält und die beiden anderen (2) über ein Inversionszentrum verknüpft sind (Abbildung 1a). Die Oktaeder sind durch C_2 -Hanteln zentriert. Einzelne, isolierte *SE*-Atome (große graue Kugeln in den Abbildungen) sind inversionssymmetrisch von I_6 -Oktaedern umgeben. Diese Metallatompositionen sind zu etwa 65 % besetzt. Im Zusammenhang mit den später diskutierten elektronenmikroskopischen Bildern sei auf besondere Motive der Clusteranordnungen hingewiesen. So sind in der Projektion längs [010] die SE_6 -Oktaeder vom Typ 2 in Doppelreihen angeordnet, die mit einzelnen Reihen vom Typ 1 alternieren (Abbildung 1a). Die Abstände, die sich zwischen den Reihen ergeben, sind innerhalb der Doppelreihe sichtbar kleiner als zur Einzelreihe hin. Entlang [100] sind ebenfalls die unterschiedlichen Abstände sowie eine geringe Verschiebung der Oktaeder zueinander innerhalb der Doppelreihe zu erkennen (Abbildung 1b).

Sämtliche Iodatome koordinieren die Oktaeder über Ecken und Kanten bzw. umgeben das isolierte *SE*-Atom. Diese An-

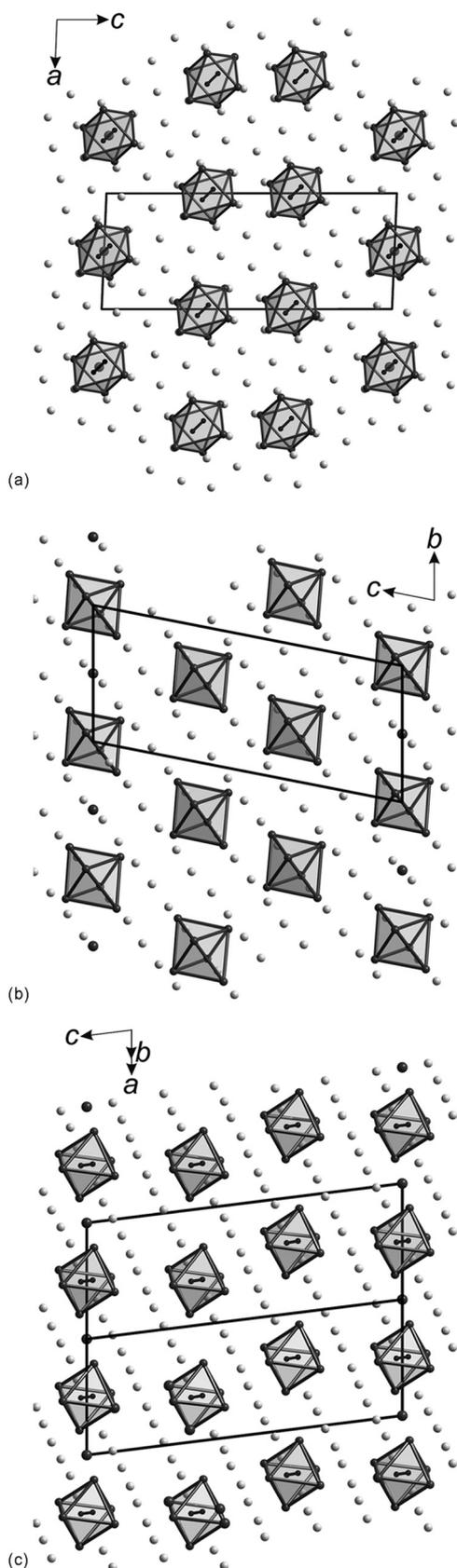


Abbildung 1. Projektion der Kristallstruktur von Gd₁₉(C₂)₃I₃₄ längs a) [010] b) [100] und c) [1–10]. Die Iod-, Gadolinium- und Kohlenstoffatome sind als helle, graue und schwarze Kugeln mit abnehmendem Radius gezeichnet. Die Gd₆-Cluster sind graphisch hervorgehoben.

ordnung ergibt 10 unabhängige SE- sowie 17 Iod-Atomlagen.

Die Struktur lässt sich in der Beschreibung von Schäfer und Schnering [15] mit der Formel SE₁₉(C₂)₃I₁₄ⁱ⁻ⁱI_{4/2}^{i-a}I_{18/2}^{i-a}I_{18/2}^{a-i} darstellen, wobei die Verknüpfung durch Halogenatome über Kanten als *i-i*, über Kante und Ecke als *i-a*, über Ecke und Kante als *a-i* und die Bindung an lediglich einen Cluster als *i* bezeichnet wird. Das Oktaeder **1** hat mit 12 *i-a/a-i*- und 6 *i*-Kontakten eine andere Koordination als das Oktaeder **2** mit vier *i*-, zwei *i-i*- und 12 *i-a/a-i*-Kontakten. Das isolierte SE10-Atom ist von sechs zu Oktaedern der Sorte **1** *i*-verknüpfenden Iodatomen umgeben.

Die beobachteten Abstände zwischen den SE-Atomen liegen im Bereich von 3.454 Å ≤ *d*_{Gd-Gd} ≤ 3.901 Å bzw. 3.399 Å ≤ *d*_{Y-Y} ≤ 3.851 Å. SE- und Iodatome sind 2.945 Å ≤ *d*_{Gd-I} ≤ 3.590 Å bzw. 2.925 Å ≤ *d*_{Y-I} ≤ 3.424 Å voneinander entfernt. Die kurzen Abstände gehören zu innen- und die größeren zu außen-Verknüpfungen der Iodatome. Zwischen den SE- und den C-Atomen betragen die Abstände 2.200 Å ≤ *d*_{Gd-C} ≤ 2.586 Å bzw. 2.126 Å ≤ *d*_{Y-C} ≤ 2.575 Å mit den jeweils kürzeren Werten für die apikalen SE-Atome. Die C-C-Abstände betragen 1.42(1) und 1.44(2) Å in Gd₁₉(C₂)₃I₃₄ bzw. 1.39(3) und 1.44(2) Å in Y₁₉(C₂)₃I₃₄. Sie entsprechen einer verkürzten C-C-Einfachbindung im C₂⁶⁻-Anion. Die Oktaeder sind parallel zur C₂-Hantel elongiert, vgl. z.B. [16]. So beträgt der Abstand zwischen Spitze und Fuß 5.837–5.880 Å (Gd₁₉(C₂)₃I₃₄) bzw. 5.688–5.791 Å (Y₁₉(C₂)₃I₃₄) gegenüber 4.881–4.913 Å (Gd₁₉(C₂)₃I₃₄) bzw. 4.819–4.851 Å (Y₁₉(C₂)₃I₃₄) in der Diagonalen der Oktaederbasis. Die Abstände innerhalb der Basis betragen 3.454–3.491 bzw. 3.399–3.436 Å, die zu den Spitzenatomen 3.753–3.901 bzw. 3.688–3.851 Å. Das isolierte SE-Atom ist mindestens 4.217 bzw. 4.211 Å von einem anderen SE-Atom entfernt.

Wie in [17] ausführlich dargelegt ist, lassen sich die Strukturen metallreicher Lanthanoidhalogenide, die sich vom M₆X₁₂-Cluster ableiten, anhand eines anionischen Teilgitters mit gemeinsam dichtester kubischer Kugelpackung der Halogenatome und der Schwerpunkte der C₂-Gruppen beschreiben. Im Falle von SE₁₉(C₂)₃I₃₄ besetzen die Metallatome ¹⁸/₃₇ der Oktaederlücken (vgl. Abbildung 1c).

Bei der Verfeinerung der Röntgendaten ergeben sich Probleme. Die Restelektronendichte in der Nähe der Schweratome (5.9–4.1 e·Å⁻³ für die Y-Verbindung, 12.3–4.0 e·Å⁻³ für die Gadolinium-Verbindung, jeweils im Abstand von 0.6–0.8 Å) und die hohen *w*R₂-Werte weisen auf Anomalien hin, die in der Idealstruktur unberücksichtigt blieben (vgl. Tabelle 1). Die Realstruktur wurde daher mittels Elektronenmikroskopie untersucht [18]. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter sind in Tabelle 2 und ausgewählte Bindungslängen in Tabelle 3 zu finden.

Elektronenmikroskopie

Die elektronenmikroskopische Untersuchung an Kristalliten eines Ansatzes mit der Nominalzusammensetzung “Y₁₃C₆Ni₂₀” bestätigt, dass die Titelverbindung als Nebenprodukt neben Y₇C₂Ni₁₂ [9] enthalten ist. Das Strukturmodell der neuen Phase konnte verifiziert werden; EDX-Analysen an drei

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $Y_{19}(C_2)_3I_{34}$ und $Gd_{19}(C_2)_3I_{34}$

Summenformel	$Y_{19}(C_2)_3I_{34}$	$Gd_{19}(C_2)_3I_{34}$
Molmasse	6076.01 g·mol ⁻¹	7374.41 g·mol ⁻¹
Farbe, Form	schwarz, Polyeder	schwarz, Polyeder
Temperatur	293(2) K	293(2) K
Wellenlänge	0.56086 Å (Ag- K_{α})	0.56086 Å (Ag- K_{α})
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 9.3683(9)$ Å $b = 10.3410(9)$ Å $c = 22.1730(20)$ Å $\alpha = 79.104(10)^\circ$ $\beta = 88.175(11)^\circ$ $\gamma = 69.227(10)^\circ$	$a = 9.4172(9)$ Å $b = 10.3900(10)$ Å $c = 22.3711(12)$ Å $\alpha = 79.001(12)^\circ$ $\beta = 88.320(12)^\circ$ $\gamma = 69.250(11)^\circ$
Zellvolumen	1970.8(3) Å ³	2007.6(3) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	1	1
Berechnete Dichte	5.120 g·cm ⁻³	6.100 g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient $F(000)$	14.579 mm ⁻¹ 2579	15.182 mm ⁻¹ 3054
Kristallgröße /mm	0.18 × 0.16 × 0.15	0.16 × 0.16 × 0.16
Diffraktometer	IPDS I (Stoe, Darmstadt)	IPDS I (Stoe, Darmstadt)
Gemessener θ -Bereich	2.31° ≤ θ ≤ 28.15°	1.90° ≤ θ ≤ 24.20°
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15 -17 ≤ k ≤ 17 -37 ≤ l ≤ 37	-13 ≤ h ≤ 12 -15 ≤ k ≤ 15 -32 ≤ l ≤ 32
Anzahl d. gemessenen Reflexe / unabhängig	71024 / 17983	29186 / 12182
Anzahl d. unabhängigen Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	7309	9016
Absorptionskorrektur	keine	numerisch [19]
Max., min. Transmission		0.1877, 0.1423
Strukturlösung	Direkte Methoden [20]	Direkte Methoden [20]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix-Least-Squares für F^2 [21]	Vollmatrix-Least-Squares für F^2 [21]
Daten / Parameter	9961 / 254	10169 / 254
Besetzung von $SE10$	64.9(13) %	64.7(6) %
Goodness-of-Fit für F^2	1.085	1.030
R -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0698$ $R2 = 0.2005$	$R1 = 0.0548$ $R2 = 0.1486$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1326$ $R2 = 0.2243$	$R1 = 0.0714$ $R2 = 0.1577$
R -Wert (intern)	$R(\text{int}) = 0.0957$	$R(\text{int}) = 0.0483$
Größtes Maximum / Minimum	5.899 / -3.720 e·Å ⁻³	12.337 / -6.353 e·Å ⁻³

verschiedenen Kristalliten ergaben nur eine geringe Streuung des mittleren Y:I-Atomverhältnisses von 41.0(7):59.0(7) mit einem deutlich höheren Yttrium-Gehalt im Vergleich zu der für $Y_{19}(C_2)_3I_{34}$ berechneten Relation 35.8 : 64.2.

Abbildung 2 zeigt die Präzessionsaufnahmen (rechts) längs [100, 010], [1-10] und [-210] im Vergleich zu den entsprechenden Simulationen (links), berechnet auf Basis des durch Röntgenmethoden erhaltenen Strukturmodells. Im Gegensatz zu den herkömmlichen SAED-Aufnahmen, die zwar die Lage, nicht aber die Intensitäten der Reflexe korrekt wiedergeben, werden die beobachteten Intensitäten der Präzessionsaufnahmen in ihrer Abfolge sehr gut in den Simulationen reproduziert. Dabei zeigt sich auch deutlich die Strukturverwandtschaft zu NaCl. Insbesondere entlang [010] ist die enge

Tabelle 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} für $Gd_{19}(C_2)_3I_{34}$. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors; in Klammern Standardabweichungen. Die Besetzung für Gd10 beträgt 64.7(6) %, alle anderen Positionen sind vollbesetzt.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Gd1	0.79067(7)	0.31525(6)	0.32653(3)	0.01271(13)
Gd2	0.94268(7)	0.56819(6)	0.26073(3)	0.01153(13)
Gd3	0.23722(7)	0.42785(6)	0.36964(3)	0.01323(13)
Gd4	0.08266(7)	0.18131(6)	0.43720(3)	0.01198(13)
Gd5	0.82098(7)	0.57331(6)	0.42179(3)	0.01564(14)
Gd6	0.19452(7)	0.17516(6)	0.27437(3)	0.01519(14)
Gd7	0.56849(7)	0.80731(6)	0.08800(3)	0.01265(13)
Gd8	0.72280(7)	0.05524(6)	0.02296(3)	0.01209(13)
Gd9	0.31689(8)	0.19177(6)	0.07598(3)	0.01698(14)
Gd10	0.5	0.5	0	0.0294(6)
I1	0.85550(10)	0.82965(9)	0.13746(4)	0.01873(18)
I2	0.65686(10)	0.54031(8)	0.21298(4)	0.01920(19)
I3	0.09660(9)	0.65422(8)	0.45702(3)	0.01382(16)
I4	0.36193(10)	0.21597(8)	0.48880(4)	0.01611(17)
I5	0.54256(10)	0.50142(9)	0.40305(4)	0.02079(19)
I6	0.58879(10)	0.26325(8)	0.11132(4)	0.01740(18)
I7	0.73973(10)	0.81274(8)	0.31855(4)	0.01987(19)
I8	0.39118(11)	-0.03969(8)	0.19044(4)	0.02022(19)
I9	0.96950(10)	0.87096(9)	-0.05203(4)	0.01955(19)
I10	0.12405(11)	0.40900(8)	0.15984(4)	0.01993(19)
I11	0.78102(10)	0.55915(8)	0.03095(4)	0.01693(18)
I12	0.48463(10)	0.23792(9)	0.29979(4)	0.02042(19)
I13	0.30933(10)	0.69848(8)	0.08226(4)	0.01816(18)
I14	0.29107(10)	-0.06201(8)	0.38328(4)	0.01889(18)
I15	0.92597(10)	0.10437(9)	0.24420(4)	0.01988(19)
I16	0.82217(10)	0.07492(8)	0.43576(4)	0.01936(19)
I17	0.19858(10)	0.67415(8)	0.26973(4)	0.01936(19)
C1	0.0561(14)	0.3275(12)	0.3308(5)	0.014(2)
C2	0.9649(14)	0.4228(11)	0.3667(5)	0.013(2)
C3	0.5460(14)	0.9535(12)	-0.0188(5)	0.015(2)

Beziehung zur NaCl-Struktur zu erkennen. Gute Hochauflösungsaufnahmen dreier verschiedener Richtungen waren aufgrund der Strahlempfindlichkeit der Probe nur an jeweils unterschiedlichen Kristalliten möglich. Die Mehrzahl der untersuchten Partikel hatte zu Beginn der Bestrahlung eine ungestörte Fernordnung, wie anhand der scharfen Bragg-Reflexe zu erkennen ist. Bereits nach kurzer Zeit reduzierte sich die Auflösung, so dass eine Verkipfung in einen weiteren Pol nicht möglich war. In Abbildung 3 sind die HRTEM-Aufnahmen längs [010] mit eingefügten Simulationen für zwei Fokuswerte sowie, vorangestellt, ein Vergleich der berechneten Potentialverteilung mit der Hochauflösungssimulation für $\Delta f = -60$ nm gezeigt. Bei diesem Defokuswert erkennt man ein wabenförmiges Muster aus schwarzen Kontrasten, die ihrerseits Sechsecke bilden. Die dunklen Sechsecke sind den Y_6 -Oktaedern zuzuordnen, wobei jeder dunkle Kontrast einem Yttriumatom entspricht. Die schwarzen Kontraste außerhalb entsprechen den Iodatomen. Die Umrisslinien der Y_6 -Oktaeder sind eingezeichnet. Die Abfolge der schmalen und breiten Abstände zwischen den verschiedenen Reihen wurde bereits bei der röntgenographisch ermittelten Struktur angesprochen (siehe oben).

Die Kontraste in den experimentellen Hochauflösungsbildern stimmen sehr gut mit den Simulationen überein. Für $\Delta f = -5$ nm ist die Unterscheidung zwischen dunklen Punkten (Yt-

Tabelle 3. Kürzeste Abstände /Å für Gd₁₉(C₂)₃I₃₄ berechnet mit den Gitterparametern der Einkristallmessung; in Klammern Standardabweichungen.

Gd1	Gd2	3.491(1)	Gd6	I8	3.226(1)	
	Gd4	3.464(1)		I10	3.081(1)	
	Gd5	3.817(1)		I12	3.116(1)	
	Gd6	3.796(1)		I14	3.014(1)	
	I2	3.056(1)		I15	3.000(1)	
	I5	3.156(1)		C1	2.237(12)	
	I12	3.352(1)		Gd7	Gd8	3.459(1)
	I15	3.040(1)			Gd8	3.464(1)
	I16	3.080(1)			Gd9	3.793(1)
	C1	2.553(13)			Gd9	3.816(1)
Gd2	C2	2.553(12)	I1	3.050(1)		
	Gd3	3.454(1)	I2	3.427(1)		
	Gd5	3.753(1)	I8	3.139(1)		
	Gd6	3.886(1)	I11	3.120(1)		
	I1	3.369(1)	I13	3.046(1)		
	I2	3.051(1)	C3	2.543(12)		
	I7	3.074(1)	C3	2.545(12)		
	I10	3.153(1)	Gd8	Gd9	3.811(1)	
	I17	3.009(1)		Gd9	3.816(1)	
	C1	2.562(11)		I1	3.072(1)	
C2	2.527(11)	I6		3.118(1)		
Gd3	Gd4	3.464(1)	I9	3.118(1)		
	Gd5	3.901(1)	I9	3.590(1)		
	Gd6	3.812(1)	I13	3.062(1)		
	I3	3.241(1)	C3	2.545(12)		
	I4	3.073(1)	C3	2.570(13)		
	I5	3.364(1)	Gd9	I6	3.070(1)	
	I12	3.077(1)		I8	3.065(1)	
	I17	2.980(1)		I9	3.074(1)	
	C1	2.538(12)		I10	3.229(1)	
	Gd4	C2	2.586(12)	I11	3.057(1)	
Gd5		3.897(1)	C3	2.200(11)		
Gd6		3.768(1)	Gd10	I6	3.046(1)	
I3		3.261(1)		I11	3.047(1)	
I4		3.064(1)		I13	3.081(1)	
I14		3.034(1)		C1	1.422(16)	
I16		3.030(1)	C3	1.437(23)		
I16		3.397(1)				
C1		2.533(12)				
C2		2.586(12)				
Gd5	I3	3.149(1)				
	I3	3.160(1)				
	I4	3.249(1)				
	I5	3.030(1)				
	I7	2.945(1)				
C2	2.222(11)					

triatome) und hellen Lücken (Iodatome) besonders deutlich. Die schwarzen Sechsecke, welche besonders dunkel durch die dahinterliegenden isolierten Yttriatome erscheinen, sind von hellen Stegen umgeben. Bei einem Defokuswert von $\Delta f = -20$ nm ist diese Zuordnung der Kontraste zu den Oktaedern noch eindeutiger zu erkennen, und auch hier verursachen die isolierten Atome ein dunkleres Zentrum der jeweiligen Sechsecke.

Die Ansicht entlang der Flächendiagonalen [1–10] in Abbildung 4 bildet die Oktaeder ebenfalls diskret ab. Das projizierte Potential zeigt parallele diagonale Reihen dicht gestaffelter dunkler Kontraste, die in der Struktur den Yttriatomen entsprechen, welche die Ecken der Oktaeder bilden. Sie finden sich in der Simulation im Scherzfokus im rechten Bild eben-

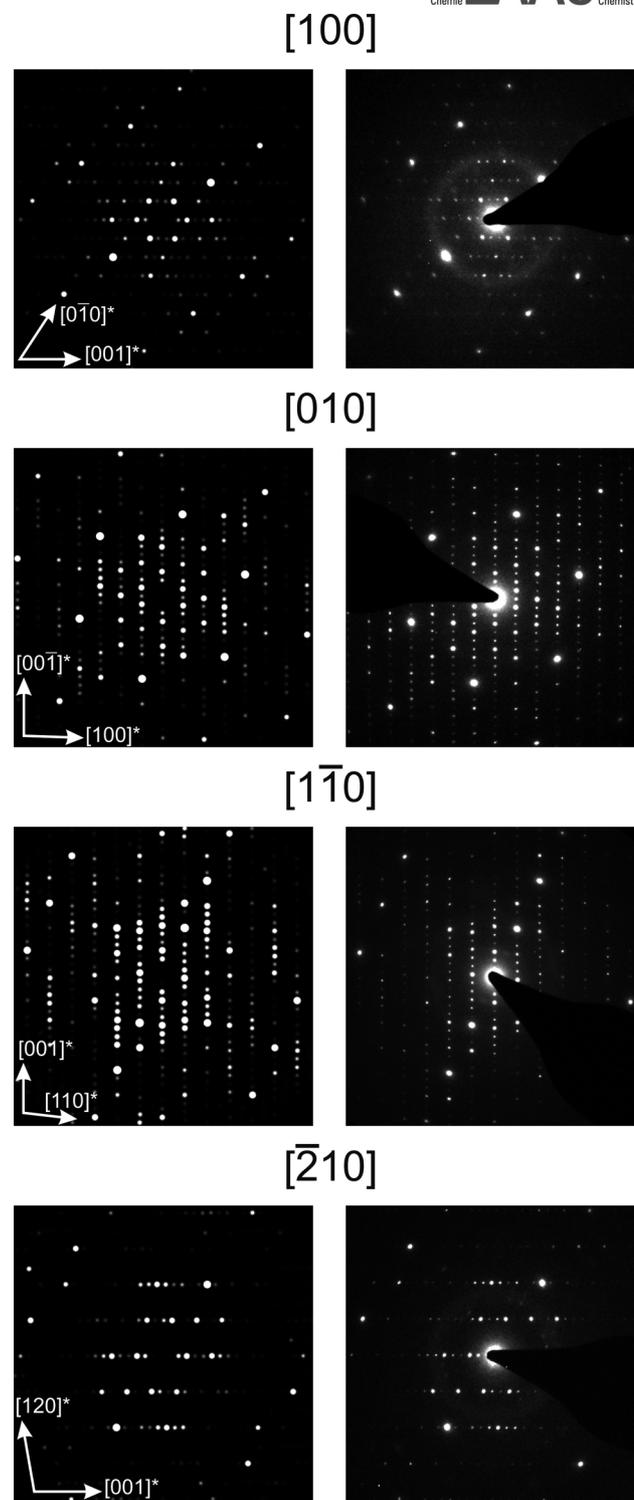


Abbildung 2. Simulierte (links) im Vergleich zu den experimentellen PED-Aufnahmen (rechts) für [100], [010], [1–10] und [–210] von Kristallen der Verbindung Y₁₉(C₂)₃I₃₄.

falls an den dunkelsten Stellen, die innerhalb der schwarzen Reihen auftreten. Letztere entsprechen der Teilstruktur der Iodatome. Innerhalb jeder dritten vertikalen Oktaederreihe treten zudem dunkle Kontraste auf, die mit den isolierten Yttri-

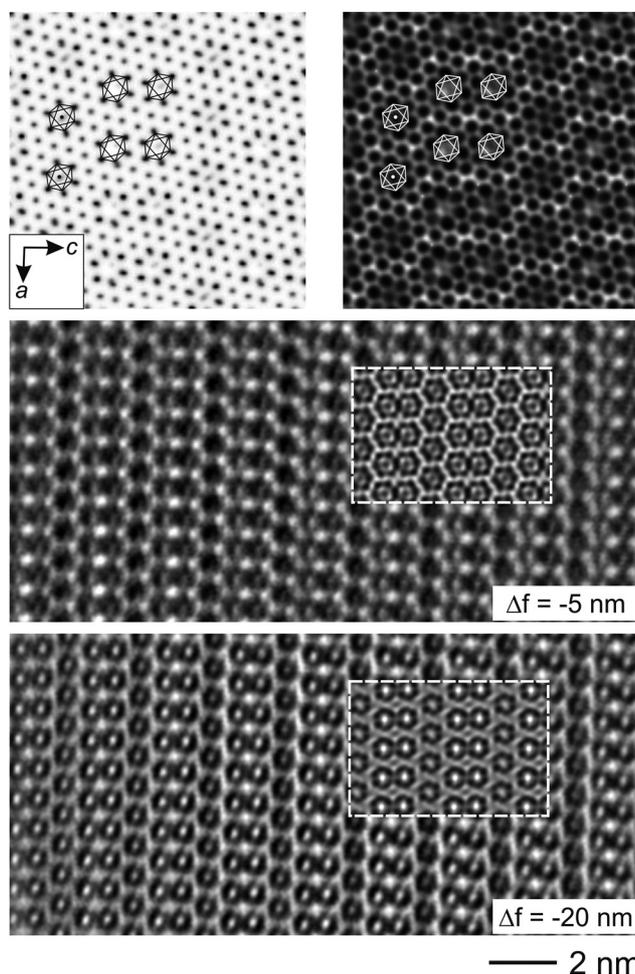


Abbildung 3. Oben: Projiziertes Potential (links) und simulierte Abbildung (rechts, $\Delta f = -60$ nm, $t = 5.2$ nm) längs [010]. Experimentelle Abbildungen mit eingefügten Simulationen (Mitte: $\Delta f = -5$ nm, unten $\Delta f = -20$ nm, jeweils $t = 5.2$ nm).

umatomen korrelieren. Auch bei einem Defokuswert von $\Delta f = -60$ nm treten diese unterschiedlich langen, diagonal verlaufenden hellen Streifen auf. Diese werden abgegrenzt durch dunkle Kontraste, welche ebenfalls als Yttriumatome zu interpretieren sind. Nur wenig Unterschied dazu zeigt sich bei $\Delta f = -70$ nm, allerdings sind die weißen Streifen breiter und beginnen bereits ein wenig aufzufächern. Die kleineren weißen Flecken bestehen im Gegensatz zur Simulation nur aus einem hellen Kontrast statt aus drei diagonal aneinander gereihten, was auf die grobe Abstufung der Defokuswerte in Schritten von 5 nm zurückzuführen ist. Insbesondere um diese Flecken herum sind die schwarzen Kontraste sehr klar aufgelöst.

Auch längs $[-210]$ korrespondieren die im Potentialbild eingezeichneten Cluster mit den simulierten Kontrasten für $\Delta f = -60$ nm (siehe Abbildung 5). Während im Potential die dunklen Kontraste den Ecken der Cluster entsprechen, liegen die Oktaederzentren im Bild des Scherzerfokus an den hellsten Stellen. Auch in dieser Darstellung wechseln sich eine Doppelreihe mit engem Abstand und eine versetzte Einzelreihe, die dem isolierten Yttriumatom überlagert ist, mit weiterem Abstand ab.

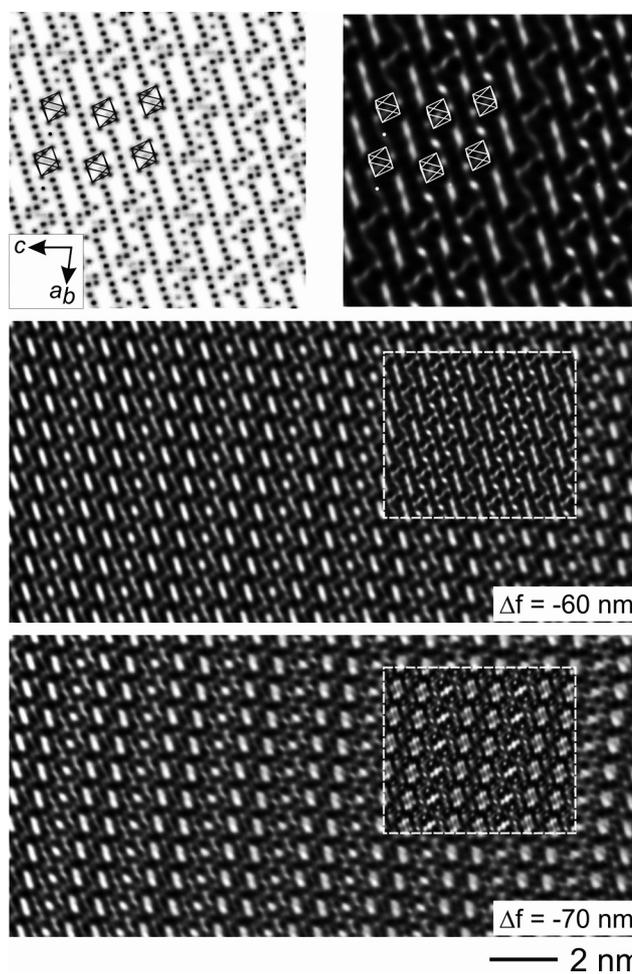


Abbildung 4. Oben: Projiziertes Potential (links) und simulierte Abbildung (rechts, $\Delta f = -60$ nm, $t = 5.6$ nm) längs $[1-10]$. Experimentelle Abbildungen mit eingefügten Simulationen (Mitte: $\Delta f = -60$ nm, unten $\Delta f = -70$ nm, jeweils $t = 5.6$ nm).

Das experimentelle Hochauflösungsbild für $\Delta f = -35$ nm stimmt bis auf geringfügig unschärfere Kontrastdetails gut mit der Simulation überein. Die entscheidenden Strukturdetails, z. B. die Lage der Oktaeder und die den Clustern zuzuordnenden hellen Bereiche, sind unzweifelhaft zu erkennen. Bei einem Defokus von $\Delta f = 110$ nm an einem anderen Kristalliten sieht das HRTEM-Bild aufgrund der fehlenden Detailgenauigkeit grundverschieden aus und kann nur unter Vorbehalt gedeutet werden. Entsprechend der bisherigen Interpretationen kann man die dort erscheinenden hellen Kontraste als Atome der Oktaeder deuten. Diese formen nahezu senkrechte Linien. Der Vergleich des experimentellen Bildes mit der eingebetteten Simulation zeigt auf den ersten Blick jedoch deutliche Unterschiede. So taucht das simulierte Muster, welches alternierend eine besonders helle und zwei hellgraue Reihen zeigt, nicht in dieser Form im experimentellen Bild auf. Stattdessen erkennt man eine Fehlordnung, die abweichend von der Idealstruktur eine unregelmäßige Abfolge der verschiedenen Reihen aufweist. So enthält der Bildausschnitt entweder die Abfolge zweier heller Reihen mit einer hellgrauen oder einer hellen

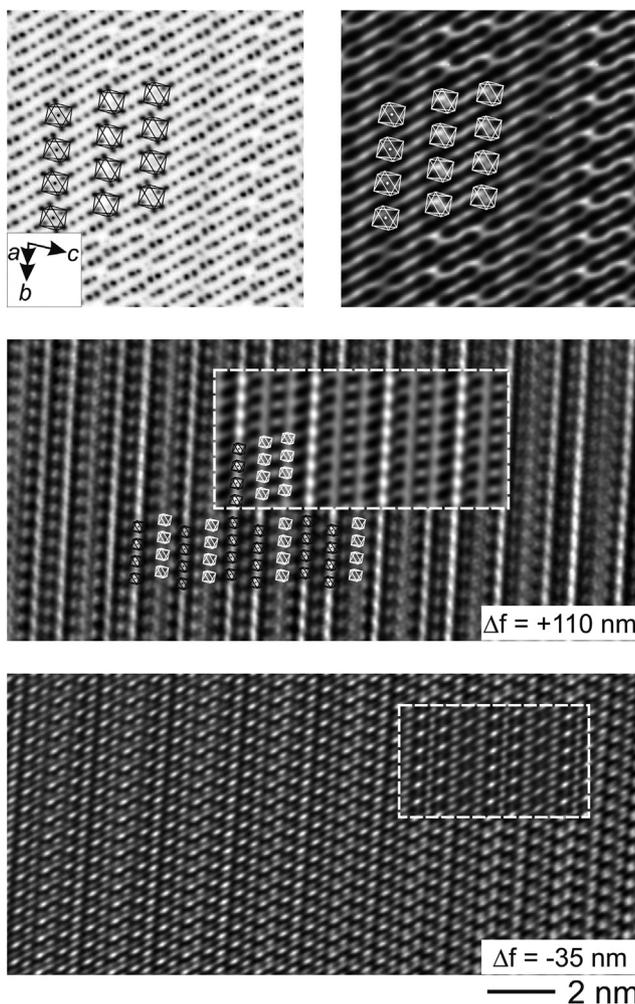


Abbildung 5. Oben: Projiziertes Potential (links) und simulierte Abbildung (rechts, $\Delta f = -60$ nm, $t = 5.4$ nm) längs $[-210]$. Experimentelle Abbildungen verschiedener Kristallite mit eingefügten Simulationen (Mitte: im Unterfokus $\Delta f = +110$ nm, unten $\Delta f = -35$ nm, jeweils $t = 5.4$ nm).

mit einer hellgrauen ohne regelmäßige Aneinanderreihung. Zur besseren Darstellung und zur Interpretation der diversen Reihen durch die Oktaederanordnung sind diese mit verschiedener Helligkeit eingezeichnet. Diese deutliche Fehlordnung lässt darauf schließen, dass die durch Röntgendaten erhaltene Idealstruktur in Wirklichkeit aus den verschiedenen Strukturelementen in unregelmäßiger Abfolge aufgebaut sein kann. So wechseln sich die Reihen mit bzw. ohne zusätzlichem Yttriumatom verschiedentlich ab. Da die Reihen unterschiedlich breit sind, treten in der Folge leichte Abstandsverschiebungen auf. In der Tat zeigt die Fourier-Transformation eines ausgewählten Kristallbereichs (Abbildung 5 Mitte) ausgeprägte diffuse Streifen senkrecht zu den fehlgeordneten Schichten (Abbildung 6).

Zudem müsste sich in diesem Bereich mit der Variation auch die Summenformel ändern, da die beiden Oktaedersorten wie oben beschrieben eine unterschiedliche Umgebung haben. Während der Strukturanteil mit den Oktaedern der Sorte 1 die Zusammensetzung Y₆C₂I₁₁ hat, ergibt sich für den der Sorte 2 mit Y₆C₂I₁₂ ein höherer Iodanteil, der jedoch durch das in die-

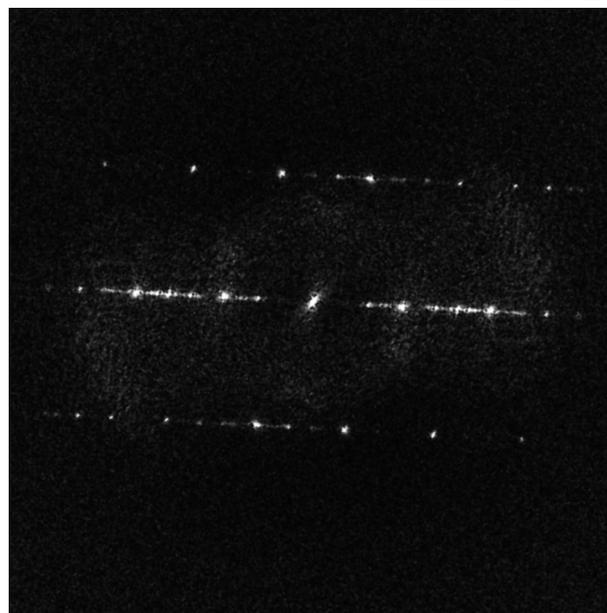


Abbildung 6. Fourier-Transformation des Bildausschnittes in Abbildung 5 Mitte bei $\Delta f = +110$ nm

ser Reihe zusätzlich auftretende isolierte Yttriumatom (YI₃) überkompensiert wird. Mit der Annahme, dass diese Strukturteile durch Iodatome wie im Idealkristall verknüpft sind, kann für jede Reihe die lokale Summenformel errechnet werden: In dem abgebildeten Ausschnitt treten 16 Reihen mit Oktaedern der Sorte 1 und 10 Reihen der Sorte 2 auf, womit sich Y_{19,4}C_{5,9}I₃₄ als metallreiche Summenformel ergibt. Derartige Fehlordnungen in den Kristallen, die für die Röntgenuntersuchungen verwendet wurden (vgl. Tabelle 1), könnten die hohen *R*-Werte und Restelextronendichten erklären. Allerdings ist obige Annahme offensichtlich zu sehr vereinfacht; denn die Abschätzung auf der Basis der elektronenmikroskopischen Abbildung ergibt einen erhöhten Metallgehalt im Gegensatz zu dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse.

Die beobachtete, dreidimensionale Elektronendichtekarte (F_{obs}) der röntgenographischen Daten zeigt die größten Maxima in der Nähe der Schweratome in ca. 0.7 Å Entfernung. Doch konnten weder Splitpositionen verfeinert noch durch eine Absorptionskorrektur die Restelextronendichte wesentlich verringert werden. Offensichtlich führt die auftretende Fehlordnung und die damit verbundene Verschiebung und Überlagerung der verschiedenen Oktaederreihen zu einer erhöhten Restelextronendichte.

Es bleibt ungeklärt, warum sich die Verbindungen nur aus Ansätzen bilden, die geringe Anteile an *SEN* enthalten. So haben weder wiederholte EDX-Analysen noch der Nachweis mittels K₂[HgI₄] an ausgelesenen Kristallen einen Hinweis auf die Anwesenheit von Stickstoff geliefert. Auch durch Elementaranalyse der unter dem Mikroskop ausgewählten Kristalle konnte innerhalb der Fehlergrenzen von 0.1 Massen-% (entspricht < 0.8 atom-%) kein Stickstoff nachgewiesen werden.

Syntheseveruche ohne Zusatz an *SEN* lieferten stets andere Produkte, z.B. SE₆C₂I₇ oder SE₆C₂I₁₁. Aufgrund des hohen

Schmelzpunktes kann *SEN* nicht als Flussmittel dienen. Möglicherweise bilden Carbidnitride geeignete Kristallisationskeime, denn ein Teil der Kristalle der Zielverbindung befand sich in filzigen Büscheln aus $SE_7C_2NI_{12}$ eingebettet. Zudem ergibt die Einwaage (siehe oben), wenn der Stickstoffanteil vollständig zu $SE_7C_2NI_{12}$ umgesetzt wird, als Rest die Zusammensetzung $SE_{18}C_6I_{33}$, was nahezu der Titelverbindung entspricht. Daher ist das beobachtete Produktverhältnis von etwa 50 % zu erwarten. Synthesen im stöchiometrischen Verhältnis unter Zugabe von Keimkristallen, sowohl des Carbidnitrids als auch der Titelverbindung, führten nur zu $SE_6C_2I_{11}$ als Hauptprodukt.

Zusammenfassung

Mit $SE_{19}(C_2)_3I_{34}$, isotyp mit Yttrium und Gadolinium gefunden, liegt eine weitere Verbindung vor, deren Kristallstruktur zusätzlich zu den Oktaederbaueinheiten auch isolierte Metallatome enthält. Dabei befinden sich drei diskrete Oktaeder sowie ein zusätzliches isoliertes *SE*-Atom in der triklinen Elementarzelle, wobei die isolierte Metallatomposition in den röntgenographischen Untersuchungen beider Verbindungen mit 65 % unterbesetzt erscheint. Die aufgenommenen PED-Beugungs- und Hochauflösungsbilder entlang dreier Achsen konnten eindeutig die röntgenographisch ermittelte Idealstruktur belegen und zudem die unterschiedlich langen Abstände zwischen den Oktaederreihen sichtbar machen. Jedoch belegt der qualitative Nachweis einer auftretenden Fehlordnung, dass die Abfolge der Struktureinheiten nicht starr ist, sondern eine gewisse Variationsbreite zulässt und die Realstruktur verschiedene Anordnungen dieser Einheiten enthält.

Danksagung

Herrn Dr. C. Hoch sowie Herrn H. Gärtling danken wir für die Röntgen-Einkristallmessungen.

Literatur

- [1] A. Simon, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 1.
- [2] A. Simon, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 159.
- [3] S. Ihmaine, C. Perrin, O. Pena, M. Sergent, *J. Less-Common Met.* **1988**, *137*, 323.
- [4] D. S. Dudis, J. D. Corbett, S.-J. Hwu, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3434.
- [5] G. Meyer, P. Ax, *Mater. Res. Bull.* **1982**, *17*, 1447.
- [6] K. Ahn, B. J. Gibson, R. K. Kremer, Hj. Mattausch, A. Stolovits, A. Simon, *J. Phys. Chem.* **1999**, *B103*, 5446.
- [7] Hj. Mattausch, H. Borrmann, R. Eger, R. K. Kremer, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1889.
- [8] M. D. Lyntaya, A. B. Goucharuk, *Zh. Prikl. Khim.* **1971**, *44*, 1410.
- [9] Hj. Mattausch, H. Borrmann, R. Eger, R. K. Kremer, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 931.
- [10] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* **1970**, *3*, 11.
- [11] P. Jeitschko, A. Simon, R. Ramlau, Hj. Mattausch, *Eur. Microscopy Microanal.* **1997**, *46*, 21.
- [12] P. Jeitschko, A. Simon, R. Ramlau, Hj. Mattausch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1447.
- [13] R. Vincent, P. A. Midgley, *Ultramicroscopy* **1994**, *53*, 271.
- [14] P. Oleynikov, *Emap*, V.1.0.0.8, Stockholm, Sweden, **2007**.
- [15] H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 833.
- [16] Hj. Mattausch, C. Hoch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1423.
- [17] Hj. Mattausch, E. Warkentin, O. Oeckler, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2117.
- [18] L. Kienle, M. Lukachuk, V. Duppel, Hj. Mattausch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1708.
- [19] *X-RED32 1.26, X-SHAPE2 2.05*, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt, Germany, **2004**.
- [20] G. M. Sheldrick, *SHELXS*, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [21] G. M. Sheldrick, *SHELXL*, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.

Eingegangen: 9. Oktober 2009
Online Veröffentlicht: 24. November 2009