

## Variationen modulo 4<sub>-</sub>4<sub>+</sub>, 4<sub>+</sub>3<sub>-</sub>3<sub>+</sub>4<sub>-</sub>, 4<sub>-</sub>5<sub>+</sub>, 5<sub>-</sub>4<sub>+</sub>4<sub>-</sub>5<sub>+</sub>4<sub>-</sub>4<sub>+</sub> bei Seltenerdcarbidhalogeniden

### Variations modulo 4<sub>-</sub>4<sub>+</sub>, 4<sub>+</sub>3<sub>-</sub>3<sub>+</sub>4<sub>-</sub>, 4<sub>-</sub>5<sub>+</sub>, 5<sub>-</sub>4<sub>+</sub>4<sub>-</sub>5<sub>+</sub>4<sub>-</sub>4<sub>+</sub> with Rare Earth Carbide Halides

Hansjürgen Mattausch\*<sup>[a]</sup> und Arndt Simon<sup>[a]</sup>

Professor Hanskarl Müller-Buschbaum zum 80. Geburtstag gewidmet

**Keywords:** Cerium; Praseodymium; Carbides; Halides; Cluster compounds

**Abstract.** The new compounds Pr<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>5</sub> (1), Pr<sub>14</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>9</sub> (2), Pr<sub>22</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>11</sub>Cl<sub>14</sub> (3), Ce<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>)Cl (4), La<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>)Br (5), Ce<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>)Br (6), Pr<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>)Br (7), Ce<sub>18</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>9</sub>Cl<sub>11</sub> (8), and Ce<sub>26</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>13</sub>Cl<sub>16</sub> (9) were prepared by heating mixtures of LnX<sub>3</sub>, Ln and carbon or in an alternatively way LnX<sub>3</sub>, and “Ln<sub>2</sub>C<sub>3-x</sub>” in appropriate amounts for several days between 750 and 1200 °C. The crystal structures were investigated by X-ray powder analysis (5–7) and/or single crystal diffraction (1–4, 8, 9). Pr<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>5</sub> crystallizes in space group P2<sub>1</sub>/c with the lattice parameters  $a = 7.6169(12)$ ,  $b = 16.689(2)$ ,  $c = 6.7688(2)$  Å,  $\beta = 103.94(1)^\circ$ , Pr<sub>14</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>9</sub> in Pc with  $a = 7.6134(15)$ ,  $b = 29.432(6)$ ,  $c = 6.7705(14)$  Å,  $\beta = 104.00(3)^\circ$ , Pr<sub>22</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>11</sub>Cl<sub>14</sub> in P2<sub>1</sub>/c with  $a = 7.612(2)$ ,  $b = 46.127(9)$ ,  $c = 6.761(1)$  Å,  $\beta = 103.92(3)^\circ$ , Ce<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl in C2/c with  $a = 14.573(3)$ ,  $b = 4.129(1)$ ,  $c = 6.696(1)$  Å,  $\beta = 101.37(3)^\circ$ , La<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br in C2/c with  $a = 15.313(5)$ ,  $b = 4.193(2)$ ,  $c = 6.842(2)$  Å,

$\beta = 100.53(3)^\circ$ , Ce<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br in C2/c with  $a = 15.120(3)$ ,  $b = 4.179(1)$ ,  $c = 6.743(2)$  Å,  $\beta = 101.09(3)^\circ$ , Pr<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br in C2/c with  $a = 15.054(5)$ ,  $b = 4.139(1)$ ,  $c = 6.713(3)$  Å,  $\beta = 101.08(3)^\circ$ , Ce<sub>18</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>9</sub>Cl<sub>11</sub> in P $\bar{1}$  with  $a = 6.7705(14)$ ,  $b = 7.6573(15)$ ,  $c = 18.980(4)$  Å,  $\alpha = 88.90(3)^\circ$ ,  $\beta = 80.32(3)^\circ$ ,  $\gamma = 76.09(3)^\circ$ , and Ce<sub>26</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>13</sub>Cl<sub>16</sub> in P2<sub>1</sub>/c with  $a = 7.6644(15)$ ,  $b = 54.249(11)$ ,  $c = 6.7956(14)$  Å,  $\beta = 103.98(3)^\circ$ . The crystal structures are composed of Ln octahedra centered by C<sub>2</sub> dumbbells. Such Ln<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>)-octahedra are condensed into chains which are joined into undulated sheets. In compounds 1–4 three and four up and down inclined ribbons alternate (4<sub>+</sub>4<sub>-</sub>, 4<sub>+</sub>3<sub>-</sub>3<sub>+</sub>4<sub>-</sub>, 4<sub>+</sub>4<sub>-</sub>3<sub>+</sub>4<sub>-</sub>4<sub>+</sub>3<sub>-</sub>), in compounds 8 and 9 four and five (4<sub>+</sub>5<sub>-</sub>, 5<sub>+</sub>4<sub>-</sub>4<sub>+</sub>5<sub>-</sub>4<sub>-</sub>), and in compounds 4–7 one, one ribbons (1<sub>+</sub>1<sub>-</sub>) are present. The Ln-(C<sub>2</sub>)-Ln layers are separated by monolayers of X atoms.

## Einleitung

Verbindungen aus Seltenerdmetall (Ln), Kohlenstoff und Halogen (X) kristallisieren im Bereich  $2.0 \leq Ln/X \leq 1.0$  als Schichtstrukturen. Die Seltenerdmetallatome bilden Doppelschichten, deren Oktaederlücken durch Carbid- (C<sup>4-</sup>), Ethenid- (C<sub>2</sub><sup>4-</sup>) oder Ethanid-Anionen (C<sub>2</sub><sup>6-</sup>) besetzt sind.<sup>[1–4]</sup> Zwischen den Schichtpaketen Ln–C<sub>x</sub>–Ln befinden sich Einfach- bzw. Doppelschichten aus Halogenatomen. Für Zusammensetzungen  $Ln / X = 2.0$  und  $Ln / X = 1.0$  sind die Schichten eben, im Bereich dazwischen gewinkelt<sup>[5,6]</sup> bzw. gewellt.<sup>[7]</sup> Für letztere seien die Verbindungen der Serie (La<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>)<sub>m</sub>(La<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>5</sub>)<sub>n</sub> angeführt: La<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub> ( $m = 1, n = 0$ ), La<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>5</sub> ( $m = 0, n = 1$ ), La<sub>14</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>9</sub> ( $m = 2, n = 2$ ), La<sub>20</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>10</sub>Cl<sub>17</sub> ( $m = 4, n = 2$ ), La<sub>22</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>11</sub>Cl<sub>14</sub> ( $m = 2, n = 4$ ) und La<sub>36</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>18</sub>Cl<sub>23</sub> ( $m = 4, n = 6$ ).<sup>[7]</sup> Es sind jeweils drei und/oder vier Oktaederstränge zu Bändern verknüpft, die mit alternierender Neigung (positive Steigung +, negative –) weiter zu Schichten verbunden sind.

Stukturvariationen unterschiedlicher Wellenlänge und Verknüpfung sind denkbar.<sup>[7]</sup>

Wir berichten über Darstellung und röntgenographische Charakterisierung der vom System La–C–Cl<sup>[7]</sup> bekannten isotypen Verbindungen Pr<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>5</sub>, Pr<sub>14</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>9</sub>, Pr<sub>22</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>11</sub>Cl<sub>14</sub>, Ce<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>)Cl, La<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>)Br, Ce<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>)Br, Pr<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>)Br, mit 4<sub>+</sub>4<sub>-</sub>, 4<sub>+</sub>3<sub>-</sub>3<sub>+</sub>4<sub>-</sub>, 4<sub>+</sub>4<sub>-</sub>3<sub>+</sub>4<sub>-</sub>4<sub>+</sub>3<sub>-</sub> bzw 1<sub>+</sub>1<sub>-</sub>-Wellen. Zudem fanden wir die Verbindungen Ce<sub>18</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>9</sub>Cl<sub>11</sub> und Ce<sub>26</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>13</sub>Cl<sub>16</sub> mit bisher nicht bekannter Modulation 4<sub>+</sub>5<sub>-</sub> und 5<sub>+</sub>4<sub>-</sub>4<sub>+</sub>5<sub>-</sub>4<sub>-</sub>.

## Experimenteller Teil

### Ausgangsstoffe und Präparation

Zur Präparation wurden zwei Routen verfolgt (1, 2, s. u.). Als Ausgangsstoffe dienten sublimiertes Seltenerdmetall Ln (99.99 %; Fa. Alfa – A. Johnson Matthey Company), mechanisch zerkleinert, Graphitpulver (reinst; Fa. Aldrich), im Hochvakuum bei 1075 °C / 24h ausgeheizt, LnX<sub>3</sub> (LaX<sub>3</sub> aus La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeX<sub>3</sub> (Cer Metall in HX gelöst) und PrX<sub>3</sub> aus Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> nach der Ammoniumhalogenidmethode dargestellt<sup>[8]</sup>) und in Tantalgefäßen<sup>[9]</sup> destilliert) und “Ln<sub>2</sub>C<sub>3-x</sub>”, dargestellt durch mehrmaliges Aufschmelzen von Tabletten aus Ln-Metall und Kohlenstoff unter Argon im Lichtbogen, homogenisiert durch nachfolgendes Tempern bei 1100 °C / 3d. “Ln<sub>2</sub>C<sub>3-x</sub>” ist ein Gemenge

\* Dr. Hj. Mattausch

E-Mail: Hj.Mattausch@fkf.mpg.de

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

von  $Ln_2C_3$  und feinverteilt Metall ( $0.47 < x < 0.49$ ).<sup>[10]</sup> Sämtliche Edukte und Produkte wurden unter Argon in Schlenk-Gefäßen aufbewahrt und im Handschuhkasten (Fa. M. Braun) gehandhabt. Die Reaktionen erfolgten in Tantalkapseln, die unter Argon gasdicht zugeschweißt und zum Schutz gegen Oxidation in Ampullen aus Kieselglas eingeschmolzen waren.

(1)  $LnX_3$  wurde mit  $Ln$ -Metall und Kohlenstoff durch Tempern der angegebenen Mengen (insgesamt ca. 1 g) umgesetzt.  $LnX_3 / Ln / C : 1 / 5 / 6$ :  $Ce_2(C_2)Cl$  (1180 °C / 2d) röntgenrein,  $La_2(C_2)Br$  (1200 °C / 6d) röntgenrein,  $Ce_2(C_2)Br$  (1170 °C / 40d) röntgenrein,  $Pr_2(C_2)Br$  (1200 °C / 13d) ca. 20 % Anteil; Nebenprodukte:  $Pr_3(C_2)Br_3$ ,  $Pr_{10}(C_2)_6Br_6$ ; bei der Ausgangszusammensetzung  $5 / 19 / 24$  entstehen  $Pr_8(C_2)_4Cl_5$  (1080 °C / 3d,) ca. 90 % Anteil und  $Ce_8(C_2)_4Cl_5$  (1080 °C / 3d) röntgenrein; bei  $3 / 11 / 14$ :  $Pr_{14}(C_2)_7Cl_9$  (1030 °C / 14d) ca. 50 % Anteil, Nebenprodukte:  $Pr_{22}(C_2)_{11}Cl_{14}$  (ausgelesene Einkristalle) und  $Pr_2CCl$ . Im System  $Ce-C-Cl$  wurden bei Mischungen  $3 / 11 / 14$  oder  $5 / 19 / 24$  (1060°/1080 °C / 7d) neben  $Ce_{18}(C_2)_9Cl_{11}$  Einkristalle von  $Ce_{26}(C_2)_{13}Cl_{16}$  gefunden.

(2)  $CeCl_3$  und " $Ce_2C_{3-x}$ " wurden zu Pillen gepresst und getempert (insgesamt ca. 1 g).  $CeCl_3 / Ce_2C_{3-x} : 11 / 43$ :  $Ce_{18}(C_2)_9Cl_{11}$ , ( $x = 0.49$ , 750 °C, 1070 °C / 1d; röntgenrein),  $8 / 31$ :  $Ce_{26}(C_2)_{13}Cl_{16}$  ( $x = 0.48$ , 750 °C, 1080 °C / 1d; röntgenrein).

Nach (2) konnten gegenüber (1) bereits nach kurzer Reaktionszeit einphasige Proben dargestellt werden. Die Verbindungen bilden golden glänzende Kristalle, die gegenüber Feuchtigkeit empfindlich sind. An Luft hydrolysieren die Proben innerhalb von Sekunden.

### Röntgendiffraktometrie

Röntgenpulverdiagramme wurden in modifizierter Guinier-Anordnung<sup>[11]</sup> (Imaging plates, Fuji BAS-5000) mit  $Cu-K_{\alpha 1}$ -Strahlung aufgenommen (Silicium als Standard). Zur Bestimmung der Gitterparameter wurden Pulverproben unter Argon in Glaskapillaren eingeschmolzen und auf einem Pulverdiffraktometer *Stoe* STADI P mit  $Mo-K_{\alpha 1}$  gemessen. Wegen der außerordentlichen Ähnlichkeit der Kristallstrukturen konnten zur Phasenanalyse Pulverdiagramme nur beschränkt herangezogen werden. Durch wenige eindeutig indizierbare Reflexe  $hkl$  bei charakteristischen Beugungswinkeln  $d$  konnten die einzelnen Verbindungen jedoch zweifelsfrei zugeordnet werden:  $Ce_8(C_2)_4Cl_5$ :  $0\ 3\ 1$ ,  $d = 4.25\ \text{\AA}$ ,  $1\ 3\ 1$ ,  $d = 3.46\ \text{\AA}$ ;  $Ce_{18}(C_2)_9Cl_{11}$ :  $-1\ 0\ 3$ ,  $1\ 0\ 4$ ,  $d = 4.15\ \text{\AA}$ ,  $1\ 2\ 4$ ,  $-1\ 5$ ,  $d = 2.95\ \text{\AA}$ ,  $0\ -3\ 2$ ,  $d = 2.41\ \text{\AA}$  und  $Ce_{26}(C_2)_{13}Cl_{16}$ :  $0\ 10\ 1$ ,  $d = 4.19\ \text{\AA}$ ,  $-2\ 9\ 1$ ,  $d = 3.11\ \text{\AA}$ . Einkristalle wurden unter getrocknetem Petroleum ausgesucht, unter Argon in Glaskapillaren eingeschmolzen und mittels Präzessions-Aufnahmen auf ihre Qualität überprüft. Intensitätsdaten wurden mit einem Flächendetektor-

**Tabelle 1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für  $Pr_8(C_2)_4Cl_5$ ,  $Pr_{14}(C_2)_7Cl_9$  und  $Ce_{18}(C_2)_9Cl_{11}$ .

Summenformel	$Pr_8(C_2)_4Cl_5$	$Pr_{14}(C_2)_7Cl_9$	$Ce_{18}(C_2)_9Cl_{11}$
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	1400.61	2459.93	3128.29
Farbe, Form	golden, Latten	golden, Latten	golden, Latten
Temperatur /K		293(2)	
Wellenlänge /Å		0.71073 (Mo- $K_{\alpha}$ )	
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$Pc$	$P\bar{1}$
Zelldimensionen /Å, °	$a = 7.617(1)$ $b = 16.689(2)$ $c = 6.769(1)$ $\beta = 103.94(1)$	$a = 7.611(2)$ $b = 29.392(6)$ $c = 6.764(1)$ $\beta = 103.90(3)$	$a = 6.771(1)$ $b = 7.657(2)$ $c = 18.980(4)$ $\alpha = 88.90(3)$ $\beta = 80.32(3)$ $\gamma = 76.09(3)$
Zellvolumen /Å <sup>3</sup>	835.1(2)	1468.7(5)	941.3(3)
Formeleinheiten pro Zelle	2	2	1
Berechnete Dichte /g·cm <sup>-3</sup>	5.570	5.562	5.519
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	23.633	23.539	22.040
$F(000)$	1210	2126	1339
Kristallgröße /mm	$0.08 \times 0.05 \times 0.03$	$0.67 \times 0.27 \times 0.02$	$0.23 \times 0.08 \times 0.03$
Diffraktometer		IPDS II ( <i>Stoe</i> , Darmstadt)	
Gemessener $\theta$ -Bereich /°	$2.44 \leq \theta \leq 25.97$	$2.08 \leq \theta \leq 29.23$	$2.18 \leq \theta \leq 22.00$
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9$ $-20 \leq k \leq 20$ $-8 \leq l \leq 7$	$-10 \leq h \leq 10$ $-40 \leq k \leq 40$ $-8 \leq l \leq 9$	$-7 \leq h \leq 6$ $-8 \leq k \leq 7$ $-19 \leq l \leq 19$
Anzahl d. gemessenen Reflexe	5768	13954	4301
Anzahl d. unabhängigen Reflexe	1640	7381	2184
Absorptionskorrektur	numerisch <sup>[12]</sup>	empirisch <sup>[13]</sup>	numerisch <sup>[12]</sup>
Max., min. Transmission	0.3484, 0.1548	0.213, 0.066	0.3466, 0.0692
Strukturlösung		Direkte Methoden <sup>[14]</sup>	
Verfeinerung		Vollmatrix-Least-Squares für $F^2$ <sup>[15]</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	1640 / 0 / 97	7381 / 2 / 266	2184 / 0 / 170
Goodness-of-Fit für $F^2$	0.847	1.042	1.059
R-Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0319$ $wR2 = 0.0430$	$R1 = 0.0658$ $wR2 = 0.1720$	$R1 = 0.0406$ $wR2 = 0.1002$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0667$ , $wR2 = 0.0469$	$R1 = 0.0821$ , $wR2 = 0.1846$	$R1 = 0.0517$ $wR2 = 0.1045$
Größtes Maximum / Minimum /e·Å <sup>-3</sup>	1.220 / -1.817	12.163 / -5.044	2.171 / -2.607

**Tabelle 2.** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Pr<sub>22</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>11</sub>Cl<sub>14</sub>, Ce<sub>26</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>13</sub>Cl<sub>16</sub> und Ce<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>)Cl.

Summenformel	Pr <sub>22</sub> (C <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> Cl <sub>14</sub>	Ce <sub>26</sub> (C <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> Cl <sub>16</sub>	Ce <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> )Cl
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	3860.54	4522.58	339.71
Farbe, Form	golden, Plättchen	golden, Nadeln	golden, Plättchen
Temperatur /K		293(2)	
Wellenlänge /Å		0.71073 (Mo-K <sub>α</sub> )	
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P <sub>2</sub> /c	P <sub>2</sub> /c	C <sub>2</sub> /c
Zelldimensionen /Å, °	a = 7.612(2) b = 46.127(9) c = 6.761(1) β = 103.92(3)	a = 7.664(2) b = 54.249(11) c = 6.796(1) β = 103.98(3)	a = 14.573(3) b = 4.129(1) c = 6.696(1) β = 101.37(3)
Zellvolumen /Å <sup>3</sup>	2304.0(8)	2741.8(10)	394.98(13)
Formeleinheiten pro Zelle	1	2	4
Berechnete Dichte /g·cm <sup>-3</sup>	5.569	5.478	5.713
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	23.573	21.865	23.192
F(000)	3336	3872	580
Kristallgröße /mm	0.20 × 0.08 × 0.04	0.22 × 0.06 × 0.04	0.08 × 0.06 × 0.04
Diffraktometer		IPDS II (Stoe, Darmstadt)	
Gemessener θ-Bereich /°	1.77 ≤ θ ≤ 23.50	1.50 ≤ θ ≤ 18.99	2.85 ≤ θ ≤ 29.94
Indexbereich	-8 ≤ h ≤ 8 -51 ≤ k ≤ 51 -7 ≤ l ≤ 7	-6 ≤ h ≤ 6 -49 ≤ k ≤ 49 -6 ≤ l ≤ 5	-20 ≤ h ≤ 20 -5 ≤ k ≤ 5 -9 ≤ l ≤ 9
Anzahl d. gemessenen Reflexe	11856	7290	1852
Anzahl d. unabhängigen Reflexe	3397	2190	569
Absorptionskorrektur	numerisch <sup>[12]</sup>	numerisch <sup>[12]</sup>	numerisch <sup>[12]</sup>
Max., min. Transmission	0.2782, 0.0723	0.984, 0.381	0.2847, 0.084
Strukturlösung		Direkte Methoden <sup>[14]</sup>	
Verfeinerung		Vollmatrix-Least-Squares für F <sup>2</sup> <sup>[15]</sup>	
Daten / Restriants / Parameter	3397 / 0 / 208	2190 / 0 / 243	569 / 0 / 20
Goodness-of-Fit für F <sup>2</sup>	0.977	0.913	1.100
R-Werte [I ≥ 2σ (I)]	R1 = 0.0308 wR2 = 0.0695	R1 = 0.0662 wR2 = 0.0981	R1 = 0.0319 wR2 = 0.0430
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0436, wR2 = 0.0728	R1 = 0.0911 wR2 = 0.1068	R1 = 0.0667 wR2 = 0.0469
Größtes Maximum / Minimum /e·Å <sup>-3</sup>	2.012 / -1.766	1.584 / -1.706	4.817 / -3.911

diffraktometer (Stoe IPDS II) mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung gesammelt. Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturverfeinerung finden sich in Tabelle 1 und Tabelle 2, die verfeinerten Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter in Tabelle 3 und Tabelle 4 und die wichtigsten Atomabstände in den Tabellen 5–9. 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-420776 (Ce<sub>26</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>13</sub>Cl<sub>16</sub>), CSD-420777 (Pr<sub>14</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>9</sub>), CSD-420778 (Ce<sub>18</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>9</sub>Cl<sub>11</sub>), CSD-420779 (Pr<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>5</sub>), CSD-422301 (Pr<sub>22</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>11</sub>Cl<sub>14</sub>) und CSD-422300 (Ce<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>)Cl) angefordert werden.

## Ergebnisse und Diskussion

Monoklin in dem Raumgruppentyp P<sub>2</sub>/c kristallisieren die Verbindungen Pr<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>5</sub> (1), mit a = 7.6169(12), b = 16.689(2), c = 6.7688(2) Å, β = 103.94(1)°, Pr<sub>22</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>11</sub>Cl<sub>14</sub> (3) mit a = 7.612(2), b = 46.127(9), c = 6.761(1) Å, β = 103.92(3)° und Ce<sub>26</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>13</sub>Cl<sub>16</sub> (9) mit a = 7.6644(15), b = 54.249(11), c = 6.7956(14) Å, β = 103.98(3)°, in P<sub>c</sub> Pr<sub>14</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>9</sub> (2) mit a = 7.6134(15), b = 29.432(6), c = 6.7705(14) Å, β = 104.00(3)°, in C<sub>2</sub>/c Ce<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl (4) mit a = 14.573(3), b = 4.129(1), c = 6.696(1) Å, β = 101.37(3)° und Ln<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br mit a = 15.313(5),

b = 4.193(2), c = 6.842(2) Å, β = 100.53(3)° (La<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br (5)), a = 15.120(3), b = 4.179(1), c = 6.743(2) Å, β = 101.09(3)° (Ce<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br (6)), und a = 15.054(5), b = 4.139(1), c = 6.713(3) Å, β = 101.08(3)° (Pr<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br (7)), und Ce<sub>18</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>9</sub>Cl<sub>11</sub> (8) triklin in P $\bar{1}$  mit a = 6.7705(14), b = 7.6573(15), c = 18.980(4) Å, α = 88.90(3)°, β = 80.32(3)°, γ = 76.09(3)°. Ce<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl und die Bromide Ln<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br sind mit La<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl isotyp,<sup>[7]</sup> Pr<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>5</sub>, Pr<sub>14</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>9</sub> und Pr<sub>22</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>11</sub>Cl<sub>14</sub> mit den formelgleichen Lanthanchloriden.<sup>[7]</sup> Die Gitterkonstanten der Verbindungen (5–7) wurden aus Pulverdaten verfeinert, die Kristallstrukturen von (1–4, 8, 9) aus Einkristalluntersuchungen bestimmt (Tabelle 1 und Tabelle 2).

In Abbildung 1 sind die Strukturen von Pr<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>5</sub> (a), Pr<sub>14</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>9</sub> (b), Pr<sub>22</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>11</sub>Cl<sub>14</sub> (d), Ce<sub>26</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>13</sub>Cl<sub>16</sub> (e) längs [010] und die von Ce<sub>18</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>9</sub>Cl<sub>11</sub> (c) längs [100] als Projektionen dargestellt. Die Ln-Atome bilden verzerrte durch C<sub>2</sub>-Gruppen zentrierte Oktaeder. Je 3, 4 oder 5 von diesen sind über gemeinsame Kanten zu Bändern verknüpft, die dann zu den in der Abbildung gezeigten gewellten Schichten kondensiert sind. Die Wellung der Schichten entsteht durch Auf- (+) bzw. Abwärtsneigung (-) aneinander stoßender Bänder. Einzelschichten aus Chloratomen verknüpfen die Ln-(C<sub>2</sub>)-Ln-Pakete. In

**Tabelle 3.** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter /Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup> für Pr<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>5</sub>, Pr<sub>14</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>9</sub> und Ce<sub>18</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>9</sub>Cl<sub>11</sub>.  $U_{\text{eq}}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors; in Klammern Standardabweichungen.

Pr <sub>8</sub> (C <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>5</sub>					
Atom	W.N.	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{\text{eq}}$
Pr1	4e	0.1541(1)	0.5693(1)	0.6229(1)	9(1)
Pr2	4e	0.2279(1)	0.4499(1)	1.1171(1)	11(1)
Pr3	4e	0.0766(1)	0.6954(1)	0.1255(1)	9(1)
Pr4	4e	0.6965(1)	0.6726(1)	0.3935(1)	11(1)
Cl1	4e	0.3541(4)	0.7033(2)	0.5188(5)	13(1)
Cl2	4e	0.4172(4)	0.5977(2)	1.0193(5)	15(1)
Cl3	2b	0.5	0.5	0.5	16(1)
C1	4e	0.024(2)	0.540(1)	1.221(2)	13(3)
C2	4e	0.953(2)	0.659(1)	0.732(2)	14(3)
C3	4e	0.900(2)	0.585(1)	0.278(2)	18(3)
C4	4e	0.845(2)	0.784(1)	0.282(2)	12(3)

Pr <sub>14</sub> (C <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> Cl <sub>9</sub>					
Atom	W.N.	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{\text{eq}}$
Pr1	2a	0.6103(2)	0.3886(1)	0.5216(2)	12(1)
Pr2	2a	0.2280(2)	0.3961(1)	0.7712(2)	10(1)
Pr3	2a	0.6022(2)	0.1810(1)	0.0076(2)	9(1)
Pr4	2a	0.5319(2)	0.3148(1)	0.0138(2)	9(1)
Pr5	2a	0.1499(2)	0.3286(1)	0.2851(2)	8(1)
Pr6	2a	0.3091(2)	0.4689(1)	0.2762(3)	15(1)
Pr7	2a	0.6904(2)	0.4570(1)	0.0090(2)	16(1)
Pr8	2a	0.6771(2)	0.1136(1)	0.5011(2)	10(1)
Pr9	2a	0.2953(2)	0.1023(1)	0.7627(2)	7(1)
Pr10	2a	0.2206(2)	0.1704(1)	0.2674(2)	7(1)
Pr11	2a	0.3752(2)	0.0310(1)	0.2594(2)	9(1)
Pr12	2a	0.7551(2)	0.0438(1)	0.9912(2)	11(1)
Pr13	2a	0.1464(2)	0.2408(1)	0.7795(2)	8(1)
Pr14	2a	0.5259(2)	0.2530(1)	0.5110(2)	10(1)
Cl1	2a	0.803(1)	0.2562(2)	0.9057(10)	14(1)
Cl2	2a	0.039(1)	0.4737(2)	0.8869(13)	23(1)
Cl3	2a	0.872(1)	0.3672(2)	0.9076(13)	19(1)
Cl4	2a	0.966(1)	0.4178(2)	0.3867(12)	22(1)
Cl5	2a	0.868(1)	0.1969(2)	0.4038(12)	16(1)
Cl6	2a	0.033(1)	0.0869(2)	0.3653(11)	12(1)
Cl7	2a	0.803(1)	0.3097(2)	0.4079(11)	14(1)
Cl8	2a	0.098(1)	0.0261(2)	0.8672(10)	11(1)
Cl9	2a	0.950(1)	0.1419(3)	0.8830(14)	16(1)
C1	2a	0.364(3)	0.381(1)	0.178(4)	6(4)
C2	2a	0.428(3)	0.118(1)	0.160(4)	4(4)
C3	2a	0.439(3)	0.451(1)	0.675(4)	11(5)
C4	2a	0.558(3)	0.092(1)	0.101(4)	10(4)
C5	2a	0.350(4)	0.190(1)	0.662(5)	15(5)
C6	2a	0.485(3)	0.162(1)	0.603(4)	6(4)
C7	2a	0.413(3)	0.232(1)	0.117(4)	9(4)
C8	2a	0.501(3)	0.052(1)	0.655(4)	7(4)
C9	2a	0.540(4)	0.517(1)	0.129(4)	17(6)
C10	2a	0.413(4)	0.339(1)	0.622(5)	17(5)
C11	2a	0.301(3)	0.307(1)	0.668(4)	7(4)
C12	2a	0.488(5)	0.406(1)	0.123(5)	23(6)
C13	2a	0.619(3)	0.017(1)	0.598(4)	12(5)
C14	2a	0.292(3)	0.262(1)	0.166(3)	6(4)

Ce <sub>18</sub> (C <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> Cl <sub>11</sub>					
Atom	W.N.	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{\text{eq}}$
Ce1	2i	0.0937(2)	0.8467(1)	0.0618(1)	16(1)
Ce2	2i	0.8740(2)	0.8098(1)	0.4889(1)	18(1)
Ce3	2i	0.4334(2)	0.8729(1)	0.3850(1)	16(1)
Ce4	2i	0.6850(2)	1.2573(1)	0.4009(1)	19(1)
Ce5	2i	0.9944(2)	0.9326(1)	0.2734(1)	14(1)
Ce6	2i	0.3603(2)	1.2286(1)	0.0455(1)	19(1)
Ce7	2i	0.5434(2)	0.9229(1)	0.1733(1)	16(1)
Ce8	2i	0.8173(2)	1.3049(1)	0.1542(1)	26(1)
Ce9	2i	0.2489(2)	1.3149(1)	0.2901(1)	28(1)
Cl1	2i	0.9389(7)	0.6445(6)	0.1823(2)	21(1)
Cl2	2i	0.4797(7)	0.5857(6)	0.0885(2)	20(1)
Cl3	2i	0.8486(7)	0.6027(6)	0.3609(2)	19(1)
Cl5	1c	0	0.5	0	19(1)
Cl6	2i	0.3967(7)	0.6500(6)	0.2670(2)	20(1)
Cl7	2i	0.2829(7)	0.5368(6)	0.4542(2)	22(1)
C1	2i	0.541(3)	1.059(2)	0.478(1)	24(4)
C2	2i	0.749(3)	1.099(3)	0.076(1)	34(5)
C3	2i	0.585(3)	1.064(3)	0.306(1)	31(5)
C4	2i	0.295(4)	1.019(3)	0.965(1)	41(5)
C5	2i	0.103(4)	1.122(3)	0.369(1)	40(5)
C6	2i	0.193(3)	1.159(3)	0.194(1)	27(4)
C7	2i	1.015(3)	1.014(3)	0.415(1)	33(5)
C8	2i	0.161(3)	1.053(3)	0.143(1)	32(5)
C9	2i	0.664(3)	1.168(3)	0.251(1)	29(4)

**Tabelle 4.** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter /Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup> für Pr<sub>22</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>11</sub>Cl<sub>14</sub>, Ce<sub>26</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>13</sub>Cl<sub>16</sub> und Ce<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>)Cl.  $U_{\text{eq}}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors; in Klammern Standardabweichungen.

Pr <sub>22</sub> (C <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> Cl <sub>14</sub>					
Atom	W.N.	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{\text{eq}}$
Pr1	4e	0.3892(1)	0.4505(1)	0.6328(1)	10(1)
Pr2	4e	0.3940(1)	0.4114(1)	0.1357(1)	9(1)
Pr3	4e	0.2450(1)	0.3224(1)	0.1446(1)	9(1)
Pr4	4e	0.7714(1)	0.4595(1)	0.3611(1)	10(1)
Pr5	4e	0.3084(1)	0.4976(1)	0.1251(1)	9(1)
Pr6	4e	0.7008(1)	0.3590(1)	0.3797(1)	9(1)
Pr7	4e	0.5489(1)	0.2698(1)	0.3872(1)	9(1)
Pr8	4e	0.6269(1)	0.3155(1)	0.8841(1)	8(1)
Pr9	4e	0.3192(1)	0.3654(1)	0.6376(1)	9(1)
Pr10	4e	0.7744(1)	0.4042(1)	0.8677(1)	11(1)
Pr11	4e	0.1688(1)	0.2781(1)	0.6550(1)	10(1)
Cl1	4e	0.1169(3)	0.4473(1)	0.2387(4)	14(1)
Cl2	4e	0.1184(3)	0.4132(1)	0.7423(4)	14(1)
Cl3	4e	0.8262(3)	0.2667(1)	0.7809(4)	14(1)
Cl4	4e	0.9739(3)	0.3401(1)	0.7616(4)	16(1)
Cl5	4e	0.8889(3)	0.3053(1)	0.2805(4)	14(1)
Cl6	4e	0.0550(3)	0.3756(1)	0.2412(4)	14(1)
Cl7	4e	0.0466(3)	0.4841(1)	0.7402(4)	15(1)
C1	4e	0.3738(12)	0.3099(2)	0.5386(14)	11(2)
C2	4e	0.5077(12)	0.4640(2)	0.0269(14)	9(2)
C3	4e	0.5744(13)	0.3715(2)	0.9821(15)	12(2)
C4	4e	0.5162(12)	0.3989(2)	0.5295(14)	11(2)
C5	4e	0.5002(13)	0.3268(2)	0.4814(15)	14(1)
C6	4e	0.6293(13)	0.4189(2)	0.4788(15)	14(1)
C7	4e	0.4263(12)	0.2830(2)	0.9927(14)	11(2)
C8	4e	0.3141(12)	0.2372(2)	0.5433(14)	10(2)
C9	4e	0.5637(13)	0.4919(2)	0.4739(15)	13(2)
C10	4e	0.6243(12)	0.4440(2)	0.9789(14)	11(1)
C11	4e	0.4494(12)	0.3546(2)	0.0383(14)	11(2)

Ce <sub>26</sub> (C <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> Cl <sub>16</sub>					
Atom	W.N.	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{\text{eq}}$
Ce1	4e	0.3850(2)	0.2328(1)	0.1283(2)	16(1)
Ce2	4e	0.2363(2)	0.0341(1)	0.6365(2)	19(1)
Ce3	4e	0.6191(2)	0.0398(1)	0.3770(2)	16(1)
Ce4	4e	0.3103(2)	0.9961(1)	0.1316(2)	18(1)
Ce5	4e	0.5527(2)	0.0784(1)	0.8830(2)	17(1)
Ce6	4e	0.5551(2)	0.1127(1)	0.3832(2)	19(1)
Ce7	4e	0.7664(2)	0.2262(1)	0.8639(2)	22(1)
Ce8	4e	0.6955(2)	0.1884(1)	0.3733(2)	20(1)
Ce9	4e	0.6259(2)	0.1514(1)	0.8797(2)	18(1)
Ce10	4e	0.1718(2)	0.1193(1)	0.6485(3)	27(1)
Ce11	4e	0.3124(2)	0.1940(1)	0.6326(2)	17(1)
Ce12	4e	0.2436(2)	0.1570(1)	0.1384(2)	21(1)
Ce13	4e	0.1714(2)	0.0724(1)	0.1471(3)	30(1)
Cl1	4e	0.8337(9)	0.0804(1)	0.2812(10)	25(2)
Cl2	4e	0.1063(8)	0.2354(1)	0.7316(9)	17(2)
Cl3	4e	0.8889(9)	0.0482(1)	0.7790(10)	20(2)
Cl4	4e	0.8322(9)	0.1101(1)	0.7797(11)	26(2)
Cl5	4e	0.9594(9)	0.0159(1)	0.2593(10)	22(2)
Cl6	4e	0.8883(9)	0.1428(1)	0.2799(10)	25(2)
Cl7	4e	0.0496(9)	0.2027(1)	0.2331(10)	21(2)
Cl8	4e	0.9673(9)	0.1724(1)	0.7568(11)	28(2)
C1	4e	0.442(3)	0.0077(5)	0.524(4)	15(7)
C2	4e	0.490(4)	0.1597(5)	0.485(4)	21(7)
C3	4e	0.520(4)	0.9689(5)	0.019(4)	30(8)
C4	4e	0.412(3)	0.0685(5)	0.483(4)	18(7)
C5	4e	0.424(3)	0.1230(5)	0.989(4)	16(7)
C6	4e	0.321(3)	0.0845(5)	0.541(4)	16(7)
C7	4e	0.360(4)	0.0445(5)	0.031(4)	26(8)
C8	4e	0.616(4)	0.2610(6)	0.978(4)	36(8)
C9	4e	0.503(4)	0.2223(5)	0.523(4)	24(7)
C10	4e	0.438(4)	0.1850(5)	0.033(4)	27(8)
C11	4e	0.368(4)	0.1465(5)	0.543(4)	19(7)
C12	4e	0.315(4)	0.1075(5)	0.042(4)	30(8)
C13	4e	0.385(1)	0.1980(6)	0.981(5)	35(9)

Ce <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> )Cl					
Atom	W.N.	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{\text{eq}}$
Ce1	8f	0.3514(1)	0.1977(1)	0.6229(1)	17(1)
Cl1	4e	0.5	0.7146(9)	0.25	24(1)
C1	8f	0.277(1)	0.636(2)	0.474(2)	22(2)

**Tabelle 5.** Kürzeste Abstände /Å für  $\text{Pr}_8(\text{C}_2)_4\text{Cl}_5$  und  $\text{Pr}_{14}(\text{C}_2)_7\text{Cl}_9$  berechnet mit den Gitterparametern der Einkristallmessung; in Klammern Standardabweichungen.

$\text{Pr}_8(\text{C}_2)_4\text{Cl}_5$			
Pr1–Pr1	3.427(2)	Pr3–Pr3	3.845(1)
Pr1–Pr2	3.759(1)	Pr3–Pr3	3.845(1)
Pr1–Pr2	3.817(1)	Pr3–Pr4	3.676(1)
Pr1–Pr2	4.115(1)	Pr3–Pr4	3.788(1)
Pr1–Pr3	3.893(1)	Pr3–C11	2.930(3)
Pr1–Pr3	3.973(1)	Pr3–C11	2.977(3)
Pr1–Pr3	4.161(1)	Pr3–C12	3.287(3)
Pr1–Pr4	3.864(1)	Pr3–C1	2.734(12)
Pr1–Pr4	4.203(1)	Pr3–C2	2.673(14)
Pr1–C11	2.887(3)	Pr3–C2	2.765(13)
Pr1–C12	2.975(3)	Pr3–C3	2.642(14)
Pr1–C13	3.166(1)	Pr3–C4	2.581(13)
Pr1–C1	2.633(12)	Pr3–C4	2.710(12)
Pr1–C1	2.707(14)		
Pr1–C2	2.386(12)	Pr4–Pr4	4.257(1)
Pr1–C3	2.661(14)	Pr4–C11	2.975(3)
Pr1–C3	2.709(15)	Pr4–C12	3.148(3)
		Pr4–C13	3.403(1)
Pr2–Pr2	3.835(2)	Pr4–C2	2.637(14)
Pr2–Pr3	3.482(1)	Pr4–C3	2.395(14)
Pr2–Pr3	4.259(1)	Pr4–C4	2.395(12)
Pr2–Pr4	3.818(1)	Pr4–C4	2.697(13)
Pr2–Pr4	4.173(1)		
Pr2–C12	3.009(3)	C1–C3	1.34(2)
Pr2–C12	3.161(3)	C2–C4	1.35(2)
Pr2–C13	3.021(1)		
Pr2–C1	2.382(12)		
Pr2–C1	2.613(14)		
Pr2–C2	2.630(13)		
Pr2–C3	2.682(15)		
Pr2–C4	2.931(12)		
$\text{Pr}_{14}(\text{C}_2)_7\text{Cl}_9$			
Pr1–Pr2	3.705(2)	Pr8–Pr9	3.762(2)
Pr1–Pr4	3.984(2)	Pr8–Pr10	3.837(2)
Pr1–Pr4	4.135(2)	Pr8–Pr11	3.469(2)
Pr1–Pr5	3.905(2)	Pr8–Pr12	3.821(2)
Pr1–Pr6	3.430(2)	Pr8–Pr12	4.175(2)
Pr1–Pr7	3.784(2)	Pr8–Pr12	4.667(2)
Pr1–Pr7	4.177(2)	Pr8–Pr14	4.261(2)
Pr1–Pr7	4.585(3)	Pr8–C15	3.002(7)
Pr1–Pr14	4.035(2)	Pr8–C16	3.162(7)
Pr1–C13	2.944(8)	Pr8–C19	3.016(9)
Pr1–C14	3.172(8)	Pr8–C2	2.61(2)
Pr1–C17	2.943(6)	Pr8–C4	2.72(3)
Pr1–C1	2.62(2)	Pr8–C6	2.27(2)
Pr1–C3	2.60(3)	Pr8–C8	2.62(2)
Pr1–C9	2.96(3)	Pr8–C13	2.96(2)
Pr1–C10	2.31(3)		
Pr1–C12	2.68(4)	Pr9–Pr10	3.825(2)
		Pr9–Pr10	4.113(2)
Pr2–Pr4	3.455(2)	Pr9–Pr11	3.882(2)
Pr2–Pr5	3.763(2)	Pr9–Pr11	3.967(2)
Pr2–Pr5	4.167(2)	Pr9–Pr11	4.165(2)
Pr2–Pr6	3.952(2)	Pr9–Pr12	3.872(2)
Pr2–Pr6	4.014(2)	Pr9–Pr13	4.235(2)
Pr2–Pr6	4.143(2)	Pr9–C16	2.972(7)
Pr2–Pr7	3.931(2)	Pr9–C18	2.876(6)
Pr2–Pr13	4.608(2)	Pr9–C19	3.155(8)
Pr2–C12	2.902(8)	Pr9–C2	2.68(2)
Pr2–C13	3.183(8)	Pr9–C4	2.67(3)
Pr2–C14	2.944(8)	Pr9–C5	2.72(3)
Pr2–C1	2.73(2)	Pr9–C6	2.66(2)
Pr2–C3	2.47(2)	Pr9–C8	2.40(2)
Pr2–C10	2.55(3)		
Pr2–C11	2.80(2)	Pr10–Pr11	4.267(2)
Pr2–C12	2.72(4)	Pr10–Pr13	3.821(2)
		Pr10–Pr13	4.187(2)
Pr3–Pr4	3.970(2)	Pr10–Pr14	3.487(2)
Pr3–Pr8	3.805(2)	Pr10–C15	3.136(7)
Pr3–Pr8	4.115(2)	Pr10–C16	2.991(6)
Pr3–Pr9	3.419(2)	Pr10–C19	3.023(9)
Pr3–Pr10	3.751(2)	Pr10–C2	2.43(2)
Pr3–Pr12	4.204(2)	Pr10–C5	2.67(3)
Pr3–Pr13	3.805(2)	Pr10–C6	2.66(2)
Pr3–Pr14	3.893(2)	Pr10–C7	2.68(2)
Pr3–Pr14	4.166(2)		
Pr3–C11	2.867(6)	Pr11–Pr11	3.842(2)
Pr3–C15	2.982(7)	Pr11–Pr12	3.672(2)
Pr3–C19	3.179(8)	Pr11–Pr12	3.783(2)
Pr3–C2	2.62(2)	Pr11–C16	3.299(7)
Pr3–C4	2.72(2)	Pr11–C18	2.920(6)

**Tabelle 5.** Fortsetzung

$\text{Pr}_{14}(\text{C}_2)_7\text{Cl}_9$			
Pr3–C5	2.66(3)	Pr11–C18	2.969(7)
Pr3–C6	2.73(2)	Pr11–C2	2.71(2)
Pr3–C7	2.33(2)	Pr11–C4	2.65(3)
		Pr11–C8	2.69(2)
Pr4–Pr5	3.815(2)	Pr11–C8	2.76(2)
Pr4–Pr7	4.352(2)	Pr11–C13	2.61(3)
Pr4–Pr13	3.689(2)	Pr11–C13	2.76(3)
Pr4–Pr14	3.832(2)		
Pr4–Pr14	3.846(2)	Pr12–Pr12	4.252(2)
Pr4–C11	2.914(6)	Pr12–C16	3.148(7)
Pr4–C13	3.236(8)	Pr12–C18	2.975(6)
Pr4–C17	2.957(7)	Pr12–C18	3.785(6)
Pr4–C1	2.71(2)	Pr12–C19	3.399(9)
Pr4–C7	2.73(2)	Pr12–C4	2.32(3)
Pr4–C10	2.68(3)	Pr12–C8	2.62(2)
Pr4–C11	2.58(2)	Pr12–C13	2.28(3)
Pr4–C12	2.82(3)	Pr12–C13	2.72(3)
Pr4–C14	2.77(2)		
		Pr13–Pr14	3.779(2)
Pr5–Pr6	4.303(2)	Pr13–C11	2.970(6)
Pr5–Pr10	4.686(2)	Pr13–C15	3.166(7)
Pr5–Pr13	4.229(2)	Pr13–C17	3.753(7)
Pr5–Pr13	4.279(2)	Pr13–C19	3.420(9)
Pr5–Pr14	3.656(2)	Pr13–C5	2.43(3)
Pr5–C11	3.850(7)	Pr13–C7	2.68(3)
Pr5–C13	3.114(7)	Pr13–C11	2.48(2)
Pr5–C14	3.127(8)	Pr13–C14	2.66(2)
Pr5–C17	3.003(6)		
Pr5–C1	2.48(2)	Pr14–C11	2.981(7)
Pr5–C10	2.67(3)	Pr14–C15	3.307(7)
Pr5–C11	2.64(2)	Pr14–C17	2.902(6)
Pr5–C14	2.46(2)	Pr14–C5	2.63(3)
		Pr14–C6	2.78(2)
Pr6–Pr6	3.844(2)	Pr14–C7	2.67(3)
Pr6–Pr7	3.667(2)	Pr14–C10	2.83(3)
Pr6–Pr7	3.785(2)	Pr14–C11	2.73(2)
Pr6–C12	2.894(7)	Pr14–C14	2.59(2)
Pr6–C12	2.929(8)		
Pr6–C14	3.255(8)	C1–C12	1.31(3)
Pr6–C1	2.72(2)	C2–C4	1.38(3)
Pr6–C3	2.69(3)	C3–C9	1.30(4)
Pr6–C3	2.71(2)	C5–C6	1.44(3)
Pr6–C9	2.63(3)	C7–C14	1.36(3)
Pr6–C12	2.65(3)	C8–C13	1.46(3)
		C10–C11	1.35(3)
Pr7–Pr7	4.224(2)		
Pr7–C12	3.002(7)		
Pr7–C13	3.127(7)		
Pr7–C14	3.109(8)		
Pr7–C1	3.71(2)		
Pr7–C3	2.59(3)		
Pr7–C9	2.35(3)		
Pr7–C9	2.67(3)		
Pr7–C12	2.41(3)		

$\text{Pr}_8(\text{C}_2)_4\text{Cl}_5$  liegen ausschließlich 4-er Bänder der Abfolge ...4<sub>+</sub>4<sub>-</sub>... vor, in  $\text{Pr}_{14}(\text{C}_2)_7\text{Cl}_9$  wechseln 3-er mit 4-er Bändern ...4<sub>+</sub>3<sub>-</sub>3<sub>+</sub>4<sub>-</sub>... wie in  $\text{Pr}_{22}(\text{C}_2)_{11}\text{Cl}_{14}$  ...4<sub>+</sub>3<sub>-</sub>4<sub>+</sub>4<sub>-</sub>3<sub>-</sub>... Diese Abfolgen sind vom System La / C / Cl bekannt.<sup>[7]</sup> Bei  $\text{Ce}_{18}(\text{C}_2)_9\text{Cl}_{11}$  und  $\text{Ce}_{26}(\text{C}_2)_{13}\text{Cl}_{16}$  beobachtet man erstmals 5-er Bänder, die mit 4-er Bändern abwechseln. In  $\text{Ce}_{18}(\text{C}_2)_9\text{Cl}_{11}$  lautet die Abfolge ...4<sub>+</sub>5<sub>-</sub>... und in  $\text{Ce}_{26}(\text{C}_2)_{13}\text{Cl}_{16}$  ...5<sub>+</sub>4<sub>+</sub>4<sub>+</sub>5<sub>+</sub>4<sub>-</sub>... Die Wellung in den Schichten ist für  $\text{Ce}_{18}(\text{C}_2)_9\text{Cl}_{11}$  geringfügig größer als bei  $\text{Ce}_{26}(\text{C}_2)_{13}\text{Cl}_{16}$ . Bei ersterer sind die Knickwinkel ...4<sub>+</sub>5<sub>+</sub>4<sub>+</sub>... 158°, 157°, 159°, bei letzterer ...5<sub>+</sub>4<sub>+</sub>4<sub>+</sub>5<sub>+</sub>4<sub>-</sub>... 158°, 158°, 157° 158°, 158°, 158°. Bei  $\text{Ce}_{18}(\text{C}_2)_9\text{Cl}_{11}$  gibt es fünf kristallographisch unterschiedliche Cer-Oktaeder, a.)–e.); a.) Ce(2–4) zentriert mit C(1)–C(1), b.) Ce(1), Ce(6–8) mit C(2)–C(4), c.) Ce(3–5), Ce(7–9) mit C(3)–C(9), d.) Ce(2–5), Ce(9) mit C(5)–C(7) und e.) Ce(1), Ce(5–9) mit C(6)–C(8). Die gemittelten Cer–Cer-Abstände sind 3.49 Å <  $d_{\text{Ce–Ce}}$  < 4.38 Å. Die C–C-Abstände liegen im Be-

reich einer C–C-Doppelbindung (1.35 Å). Für  $Ce_{26}(C_2)_{13}Cl_{16}$  sind es sieben unterschiedliche Oktaeder, a.)–g.); a.) Ce(2–4) zentriert mit C(1)–C(1), b.) Ce(6), Ce(8–12) mit C(1)–C(2), c.) Ce(2–5), Ce(13) mit C(3)–C(7), d.) Ce(2, 3, 5, 6, 10, 13) mit C(4)–C(6), e.) Ce(5, 6, 9, 10, 12, 13) mit C(5)–C(12), f.) Ce(1, 7, 8, 11) mit C(8)–C(9) und g.) Ce(1), Ce(7–9), Ce(11, 12) mit C(8)–C(9). Die Abstände  $3.35 \text{ \AA} < d_{Ce-Ce} < 4.42 \text{ \AA}$  und  $d_{C-C} = 1.30 \text{ \AA}$  sind etwas kürzer als in  $Ce_{18}(C_2)_9Cl_{11}$ , jedoch innerhalb der Standardabweichung ( $\pm 0.03 \text{ \AA}$ ) (Tabellen 5–8) gleich. In-

**Tabelle 6.** Kürzeste Abstände /Å für  $Ce_{18}(C_2)_9Cl_{11}$  berechnet mit den Gitterparametern der Einkristallmessung; in Klammern Standardabweichungen.

$Ce_{18}(C_2)_9Cl_{11}$			
Ce1–Ce1	3.463(2)	Ce5–Ce7	3.863(2)
Ce1–Ce5	4.000(2)	Ce5–Ce7	3.874(2)
Ce1–Ce6	3.771(2)	Ce5–Ce8	3.702(2)
Ce1–Ce6	3.825(2)	Ce5–Ce9	3.779(2)
Ce1–Ce6	4.115(2)	Ce5–Cl1	2.961(4)
Ce1–Ce7	3.880(2)	Ce5–Cl3	3.255(4)
Ce1–Ce7	4.142(2)	Ce5–Cl6	3.030(5)
Ce1–Ce8	3.855(2)	Ce5–C3	2.68(2)
Ce1–Ce8	4.188(2)	Ce5–C5	2.64(2)
Ce1–Cl1	2.926(4)	Ce5–C6	2.727(18)
Ce1–Cl2	2.996(5)	Ce5–C7	2.795(19)
Ce1–Cl5	3.163(1)	Ce5–C8	2.783(19)
Ce1–C2	2.63(2)	Ce5–C9	2.61(2)
Ce1–C2	2.719(19)		
Ce1–C4	2.63(2)	Ce6–Ce6	3.842(3)
Ce1–C4	2.72(2)	Ce6–Ce7	3.508(2)
Ce1–C8	2.395(19)	Ce6–Ce7	4.234(2)
		Ce6–Ce8	3.818(2)
Ce2–Ce2	3.776(2)	Ce6–Ce8	4.152(2)
Ce2–Ce3	3.477(2)	Ce6–Ce9	4.612(2)
Ce2–Ce3	3.778(2)	Ce6–Cl2	3.056(4)
Ce2–Ce3	4.099(2)	Ce6–Cl2	3.189(4)
Ce2–Ce4	3.816(2)	Ce6–Cl5	3.036(2)
Ce2–Ce4	3.858(2)	Ce6–C2	2.73(2)
Ce2–Ce4	4.146(2)	Ce6–C2	3.720(19)
Ce2–Ce5	4.168(2)	Ce6–C4	2.40(2)
Ce2–Ce9	4.272(2)	Ce6–C4	2.61(3)
Ce2–Cl3	2.977(4)	Ce6–C6	2.943(18)
Ce2–Cl7	3.021(5)	Ce6–C8	2.641(19)
Ce2–Cl7	3.194(4)		
Ce2–C1	2.614(19)	Ce7–Ce8	3.803(2)
Ce2–C1	2.72(2)	Ce7–Ce9	3.713(2)
Ce2–C5	2.79(2)	Ce7–Cl1	3.023(5)
Ce2–C5	3.70(2)	Ce7–Cl2	3.221(4)
Ce2–C7	2.351(19)	Ce7–Cl6	2.963(4)
Ce2–C7	2.606(19)	Ce7–C2	2.664(19)
		Ce7–C3	2.843(18)
Ce3–Ce4	3.777(2)	Ce7–C4	2.74(2)
Ce3–Ce4	4.158(2)	Ce7–C6	2.59(2)
Ce3–Ce4	4.634(2)	Ce7–C8	2.69(2)
Ce3–Ce5	3.867(2)	Ce7–C9	2.755(18)
Ce3–Ce5	4.148(2)		
Ce3–Ce7	3.988(1)	Ce8–Ce9	4.225(2)
Ce3–Ce9	3.840(2)	Ce8–Ce9	4.242(2)
Ce3–Cl3	3.033(5)	Ce8–Cl1	2.992(4)
Ce3–Cl6	2.920(4)	Ce8–Cl2	3.146(5)
Ce3–Cl7	3.174(4)	Ce8–Cl5	3.440(2)
Ce3–C1	2.585(17)	Ce8–C2	2.363(19)
Ce3–C1	2.711(17)	Ce8–C6	2.75(2)
Ce3–C3	2.359(19)	Ce8–C8	2.62(2)
Ce3–C5	2.63(2)	Ce8–C9	2.315(18)
Ce3–C7	2.74(2)		
		Ce9–Cl3	3.166(5)
Ce4–Ce5	3.527(2)	Ce9–Cl6	2.970(4)
Ce4–Ce8	4.640(2)	Ce9–Cl7	3.642(4)
Ce4–Ce9	3.841(2)	Ce9–C3	2.66(2)
Ce4–Ce9	4.155(2)	Ce9–C5	2.35(2)
Ce4–Cl3	3.139(4)	Ce9–C6	2.329(18)
Ce4–Cl7	3.061(5)	Ce9–C9	2.74(2)
Ce4–Cl7	3.261(4)		
Ce4–C1	2.351(18)	C1–C1	1.38(4)
Ce4–C3	2.622(18)	C2–C4	1.32(3)
Ce4–C5	2.74(2)	C3–C9	1.41(3)
Ce4–C7	2.59(2)	C5–C7	1.35(3)
Ce4–C9	2.976(18)	C6–C8	1.36(3)

**Tabelle 7.** Kürzeste Abstände /Å für  $Pr_{22}(C_2)_{11}Cl_{14}$  berechnet mit den Gitterparametern der Einkristallmessung; in Klammern Standardabweichungen.

$Pr_{22}(C_2)_{11}Cl_{14}$			
Pr1–Pr2	3.824(1)	Pr6–Pr7	4.276(1)
Pr1–Pr2	3.842(1)	Pr6–Pr8	3.830(1)
Pr1–Pr4	3.818(1)	Pr6–Pr8	4.111(1)
Pr1–Pr4	4.330(1)	Pr6–Pr9	3.742(1)
Pr1–Pr5	3.449(1)	Pr6–Pr10	3.829(1)
Pr1–Pr5	3.982(1)	Pr6–Pr10	4.192(1)
Pr1–Pr5	4.142(1)	Pr6–Cl4	3.027(3)
Pr1–Pr9	3.962(1)	Pr6–Cl5	3.017(2)
Pr1–Pr10	3.666(1)	Pr6–Cl6	3.154(2)
Pr1–Cl1	2.960(3)	Pr6–C3	2.691(10)
Pr1–Cl2	2.915(2)	Pr6–C4	2.658(9)
Pr1–Cl7	3.260(2)	Pr6–C5	2.350(10)
Pr1–C2	2.672(9)	Pr6–C6	2.925(9)
Pr1–C4	2.725(9)	Pr6–C11	2.628(9)
Pr1–C6	2.732(9)		
Pr1–C9	2.692(9)	Pr7–Pr7	3.844(1)
Pr1–C9	2.798(9)	Pr7–Pr8	3.887(1)
Pr1–C10	2.559(9)	Pr7–Pr8	3.980(1)
		Pr7–Pr8	4.162(1)
Pr2–Pr3	4.262(1)	Pr7–Pr11	3.678(1)
Pr2–Pr4	3.660(1)	Pr7–Pr11	3.783(1)
Pr2–Pr5	4.028(1)	Pr7–Cl3	2.923(2)
Pr2–Pr6	3.486(1)	Pr7–Cl3	2.976(3)
Pr2–Pr9	3.902(1)	Pr7–Cl5	3.284(2)
Pr2–Pr9	4.154(1)	Pr7–C1	2.624(9)
Pr2–Pr10	3.781(1)	Pr7–C5	2.748(9)
Pr2–Cl1	2.898(2)	Pr7–C7	2.675(9)
Pr2–Cl2	2.966(3)	Pr7–C7	2.765(9)
Pr2–Cl6	3.281(2)	Pr7–C8	2.590(9)
Pr2–C2	2.738(8)	Pr7–C8	2.736(9)
Pr2–C3	2.653(9)		
Pr2–C4	2.663(9)	Pr8–Pr9	3.420(1)
Pr2–C6	2.591(10)	Pr8–Pr10	4.253(1)
Pr2–C10	2.713(9)	Pr8–Pr11	3.865(1)
Pr2–C11	2.758(9)	Pr8–Cl3	2.891(2)
		Pr8–Cl4	3.163(2)
Pr3–Pr6	3.842(1)	Pr8–Cl5	2.968(3)
Pr3–Pr7	3.478(1)	Pr8–C1	2.659(9)
Pr3–Pr8	3.758(1)	Pr8–C3	2.720(9)
Pr3–Pr9	3.803(1)	Pr8–C5	2.711(10)
Pr3–Pr9	4.116(1)	Pr8–C7	2.377(9)
Pr3–Pr11	3.815(1)	Pr8–C11	2.616(9)
Pr3–Pr11	4.171(1)		
Pr3–Pr11	4.671(1)	Pr9–Pr10	3.876(1)
Pr3–Cl4	3.010(3)	Pr9–Pr11	4.200(1)
Pr3–Cl5	3.164(2)	Pr9–Cl2	2.866(2)
Pr3–Cl6	3.001(2)	Pr9–Cl4	3.168(2)
Pr3–C1	2.671(9)	Pr9–Cl6	2.976(3)
Pr3–C5	2.621(10)	Pr9–C1	2.707(9)
Pr3–C7	2.635(9)	Pr9–C3	2.664(10)
Pr3–C8	2.911(9)	Pr9–C4	2.384(9)
Pr3–C11	2.383(9)	Pr9–C5	2.626(9)
		Pr9–C11	2.698(9)
Pr4–Pr5	3.759(1)		
Pr4–Pr5	3.917(1)	Pr10–Cl1	3.728(3)
Pr4–Pr5	4.168(1)	Pr10–Cl2	2.969(2)
Pr4–Pr6	4.672(1)	Pr10–Cl4	3.476(2)
Pr4–Pr10	4.204(1)	Pr10–Cl6	3.175(3)
Pr4–Pr10	4.267(1)	Pr10–C3	2.400(9)
Pr4–Cl1	2.994(2)	Pr10–C4	2.644(9)
Pr4–Cl7	3.103(2)	Pr10–C6	2.682(10)
Pr4–Cl7	3.107(3)	Pr10–C10	2.378(9)
Pr4–C2	2.645(9)		
Pr4–C6	2.393(9)	Pr11–Pr11	4.256(1)
Pr4–C9	2.427(10)	Pr11–Cl3	2.977(2)
Pr4–C10	2.655(9)	Pr11–Cl4	3.381(2)
		Pr11–Cl5	3.152(2)
Pr5–Pr5	3.714(1)	Pr11–C1	2.408(9)
Pr5–Pr10	4.576(1)	Pr11–C7	2.637(9)
Pr5–Cl1	2.937(2)	Pr11–C8	2.397(9)
Pr5–Cl7	2.939(3)	Pr11–C8	2.685(9)
Pr5–Cl7	3.167(2)		
Pr5–C2	2.372(9)	C1–C5	1.37(1)
Pr5–C2	2.617(9)	C2–C10	1.37(1)
Pr5–C9	2.684(10)	C3–C11	1.35(1)
Pr5–C9	2.695(10)	C4–C6	1.36(1)
Pr5–C10	2.862(9)	C7–C8	1.36(1)
		C9–C9	1.34(1)



ten resultiert. Dies bestätigen exemplarisch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an  $\text{Ce}_{18}(\text{C}_2)_9\text{Cl}_{11}$ .

Gespannt darf man sein, ob sich weitere Phasen unterschiedlicher Wellenlänge und Verknüpfung bilden. Daneben muss mit interlamellaren Verwachsungen und damit lokaler Änderung der Zusammensetzung gerechnet werden. Zur strukturellen Charakterisierung werden dabei neben röntgenographischen vor allem hochauflösende elektronenmikroskopische als sich gegenseitig unterstützende Methoden notwendig sein. Der Schlüssel liegt im Finden geeigneter Wege zur Präparation.

### Danksagung

Frau C. Kamella danken wir für die Anfertigung der Abbildungen, Herrn R. Eger für die Probenpräparationen und Herrn H. Gärtling für die Einkristallmessungen.

### Literatur

- [1] A. Simon, Hj. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Eds.: K. A. Gscheidner Jr., L. Eyring), Vol. 15, 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] A. Simon, C. Schwarz, W. Bauhofer, *J. Less-Common Met.* **1988**, 137, 343.
- [6] C. Bauhofer, Hj. Mattausch, R. K. Kremer, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1501.
- [7] Hj. Mattausch, A. Simon, L. Kienle, J. Köhler, C. Hoch, J. Nuss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2765.
- [8] G. Meyer, P. Ax, *Mater. Res. Bull.* **1982**, 17, 1447–1455.
- [9] K. Ahn, B. J. Gibson, R. K. Kremer, Hj. Mattausch, A. Stolovits, A. Simon, *J. Phys. Chem.* **1999**, B103, 5446–5453.
- [10] Th. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagram*, 2. Ed. Vol. 1, pp. 833–835, **1990**.
- [11] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* **1970**, 3, 11–18.
- [12] *X-SHAPE*, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, Revision 1.03, Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt, Germany, **1998**.
- [13] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1995**, 51, 33–38.
- [14] G. M. Sheldrick, *SHELXS*, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [15] G. M. Sheldrick, *SHELXL*, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.

Eingegangen: 28. Januar 2011  
Online veröffentlicht: 31. März 2011