Gewellt und eben – La₆(C₂)-Oktaederschichten in Lanthancarbidchloriden

Sheets of $La_6(C_2)$ Octahedra in Lanthanum Carbide Chlorides – undulated and plane

Hansjürgen Mattausch^{a,*}, Arndt Simon^a, Lorenz Kienle^{a,b}, Jürgen Köhler^a, Constantin Hoch^a und Jürgen Nuss^a

^a Stuttgart, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung

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

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Juni 2008.

Dr. habil. Werner Hanke in Anerkennung und mit Dank für sein jahrzehntelanges Wirken für diese Zeitschrift gewidmet

Abstract. The reaction of Ln, LnCl₃ (Ln = La, Ce) and C yields the hitherto unknown compounds La₈(C₂)₄Cl₅, Ce₈(C₂)₄Cl₅, La₁₄(C₂)₇Cl₉, La₂₀(C₂)₁₀Cl₁₃, La₂₂(C₂)₁₁Cl₁₄, La₃₆(C₂)₁₈Cl₂₃ and La₂(C₂)Cl. The gold- resp. bronze-coloured metallic compounds are sensitive to moisture. The reaction temperatures are 1030 °C, 1000 °C, 970 °C, 1020 °C, 1020 °C, 1080 °C and 1030 °C in the order of compounds given, which mostly crystallize in the monoclinic space group *P*2₁/*c* with *a* = 7.756(1) Å, *b* = 16.951(1) Å, *c* = 6.878(1) Å, β = 104.20(1)° (La₈(C₂)₄Cl₅), *a* = 7.669(2) Å, *b* = 16.784(3) Å, *c* = 6.798(1) Å, β = 104.05(1)° (Ce₈(C₂)₄Cl₅), *a* = 7.669(2) Å, *b* = 16.784(3) Å, *c* = 6.789(1) Å, β = 104.05(3)° (La₂₀(C₂)₁₀Cl₁₃), *a* = 7.770(2) Å, *b* = 47.038(9) Å, *c* = 6.901(1) Å, β = 104.28(3)° (La₂₂(C₂)₁₁Cl₁₄) and *a* = 7.764(2) Å, *b* =

I Einleitung

Bei Carbidhalogeniden der Seltenerdmetalle beobachtet man sowohl isolierte C-Atome als auch C₂-Einheiten [1, 2, 3, 4, 5]. Die von Seltenerdmetallen (Ln) gebildete Umgebung der C₂-Gruppe kann oktaedrisch [1] oder trigonal bipyramidal [6, 7, 8] sein. Während bei trigonal bipyramidaler Anordnung die Ln-Polyeder stets als diskrete Baugruppen auftreten, beobachtet man neben isolierten Ln₆(C₂)-Einfach- [9], Ln₁₀(C₂)₂-Doppel- [10, 11] und Ln₁₄(C₂)₃-Tripeloktaedern [12, 13] auch Oktaederketten und -schichten [1, 2, 3]. In Tabelle 1 sind bislang bekannte Strukturtypen mit Oktaederschichten zusammengestellt. In den Verbindungen Ln₂(C₂)X₂ und Ln₂CX₂ liegen ebene

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Heisenbergstr. 1 D-70569 Stuttgart Fax: +49 711 689 1091

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

77.055(15) Å, c = 6.897(1) Å, $\beta = 104.26(3)^{\circ}$ (La₃₆(C₂)₁₈Cl₂₃), respectively. La₁₄(C₂)₇Cl₉-(II) crystallizes in *Pc* with a =7.775(2) Å, b = 29.963(6) Å, c = 6.895(1) Å, $\beta = 104.21(3)^{\circ}$ and La₂(C₂)Cl in *C*2/*c* with a = 14.770(2) Å, b = 4.187(1) Å, c =6.802(1) Å, $\beta = 101.50(3)^{\circ}$. The crystal structures are composed of distorted C₂ centered La-octahedra which are condensed into chains via common edges. Three and four such chains join into ribbons, and these are connected into undulated layers with Cl atoms between them. The variations of the structure principle are analyzed systematically.

Keywords: Lanthanum; Carbides; Chlorides; Cluster

Doppelschichten *trans*-kantenverknüpfter Ln-Oktaeder mit endohedralen C_2^{4-} -Einheiten bzw. C^{4-} -Ionen vor. Die $Ln_2(C_2)$ - und Ln_2C -Schichten alternieren mit Doppel- bzw. Einfachschichten aus Halogenatomen. Bei Verknüpfung *trans-cis-cis* in Gd₆C₃Cl₅ bzw. *trans-trans-cis* in Gd₄C₂X₃ entstehen gewellte Schichten umgeben von Halogenatomen, teils als Einfach-, teils als Doppelstrang zwischen den

Tabelle 1Carbidhalogenide (X = Cl, Br, I) von Seltenerdmetallen
(Ln) mit Oktaederschichten

Verbindung	Oktaeder-Verknüpfung	C-Spezies	Literatur
$Ln_2(C_2)X_2 (Ln = Y, Gd;$ X = Cl, Br, I)	trans-trans, eben	$(C_2)^{4-}$	[1, 27, 28]
$Ln_2CX_2 (Ln = Sc, Y, Gd; X = Cl, Br)$	trans-trans, eben	C ⁴⁻	[27, 29]
$La_2(C_2)X_2 (X = Br, I)$	trans-trans, eben	$(C_2)^{4-}$	[30]
$Ln_2CX (Ln = Y, Gd, Lu;$ X = Cl, Br, I)	trans-trans, eben	C ⁴⁻	[31, 32, 33, 34]
La ₂ CCl	trans-trans, eben	C^{4-}	[35]
Gd ₆ C ₃ Cl ₅	trans-cis-cis, gewellt	C^{4-}	[36]
$\mathrm{Gd}_4\mathrm{C}_2\mathrm{X}_3~(\mathrm{X}=\mathrm{Cl},\mathrm{Br})$	trans-trans-cis, gewellt	C^{4-}	[37]
$La_6(C_2)_3Cl_4$	trans-trans, gewellt	$(C_2)^{4-}$	[14]

^{*} Dr. Hj. Mattausch

Supporting information for this article is available on the WWW under http://www.wiley-vch.de/home/zaac or from the author

Schichten, und C^{4–}-Ionen im Innern der Gd-Oktaeder. La₂(C₂)X₂ ist nur mit den Halogenen Brom und Iod und der endohedralen (C₂)^{4–}Einheit bekannt. La₂CX existiert nur als Chlorid mit ausschießlich C^{4–}-Ionen. Mit La₆(C₂)₃Cl₄ wurde erstmals ein Lanthancarbidchlorid [14] beschrieben, in dessen Struktur gewellte Doppelschichten aus Lanthanmetallatomen mit endohedralen C₂^{4–}-Einheiten vorliegen. Sie werden durch gewellte Chloratomschichten zusammen gehalten. In diesem Bericht beschreiben wir Synthese, Kristallstrukturen, elektrische Eigenschaften und HRTEM-Untersuchungen acht weiterer Lanthancarbidchloride dieses Typs.

II Experimentelles

1 Ausgangsstoffe und Präparation

Als Ausgangsstoffe dienten Ln-Metall, LnCl₃ (Ln = La, Ce) und Graphitpulver. Ln-Metall lag in sublimierter Form vor (99.99 %; Fa. Alfa-A. Johnson Matthey Company) und wurde vor der Reaktion mit Hilfe eines Keils aus Kupferberylliumbronze in Stücke (ca. $1 \times 1 \times 1$ mm) zerkleinert. LaCl₃ wurde aus La₂O₃ nach der Ammoniumhalogenidmethode [15] dargestellt und durch Destillation in Ta-Gefäßen wie in [16] beschrieben gereinigt. Graphitpulver (reinst, Fa. Aldrich) wurde im Hochvakuum (10⁻⁴ mbar bei 1075 °C (24h)) ausgeheizt. Sämtliche Edukte und Produkte wurden unter Argon in Schlenk-Gefäßen aufbewahrt bzw. in einem Handschuhkasten (Fa. M. Braun) gehandhabt.

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte in Tantalampullen, die unter Argon gasdicht zugeschweißt und zum Schutz gegen Oxidation in Quarzglasampullen eingeschmolzen wurden. Nach der Reaktion wurden die Ampullen in Eiswasser abgeschreckt.

 $La_8(C_2)_4Cl_5$: 306 mg LaCl₃, 660 mg La, 72 mg C (LaCl₃ : La : C = 5 : 19 : 24), 9 d, 1030 °C; Ce₈(C₂)₄Cl₅: 301 mg CeCl₃, 650 mg Ce, 70 mg C (CeCl₃ : Ce : C = 5 : 19 : 24), 4 d, 1000 °C, beide röntgenrein; La₁₄(C₂)₇Cl₉: 491 mg LaCl₃, 972 mg La, 72 mg C (LaCl₃ : La : C = 2 : 7 : 6, 11 d, 970 °C, 80 % Ausbeute; $La_{20}(C_2)_{10}Cl_{13}$: 319 mg LaCl₃, 653 mg La, 72 mg C (LaCl₃ : La : C = 13 : 47 :60), 7 d, 1020 °C, ca. 10 % Ausbeute; La₂₂(C₂)₁₁Cl₁₄: 343 mg LaCl₃, 722 mg La, 79 mg C (LaCl₃ : La : C = 7 : 26 : 33), 6 d, 1050 °C, 10 % Ausbeute. Die vorgenannten Verbindungen bilden gold- bzw. bronzefarbene lattenförmige Kristalle, im Falle von La₂₂(C₂)₁₁Cl₁₄ Plättchen. La₃₆(C₂)₁₈Cl₂₃: einzelne silberne Plättchen aus einem Ansatz auf La₂₀(C₂)₁₀Cl₁₃, 11 d, 1080 °C. La₂(C₂)Cl: 245 mg LaCl₃, 695 mg La, 72 mg C (LaCl₃ : La : C = 1 : 5 : 6), 6 d, 1030 °C röntgenrein, bronzefarbene Kristallplättchen. Als Nebenprodukte werden vorwiegend La2CCl, La2(C2)Cl und Beimengungen der angeführten Nachbarphasen gefunden. Ausbeuten (qualitativ) und Nebenprodukte wurden aus Röntgenpulverdiagrammen bestimmt. Die Verbindungen sind gegen Luft und Feuchtigkeit mäßig empfindlich.

2 Röntgenographische Untersuchungen

Röntgenpulverdiagramme wurden in modifizierter Guinier-Anordnung [17] (CuK α_1 : $\lambda = 1.54056$ Å; interner Standard Si; Detektion

Summenformel	$La_8(C_2)_4Cl_5$	$Ce_8(C_2)_4Cl_5$	La ₁₄ (C ₂) ₇ Cl ₉ -(II)	La20(C2)10Cl13	La22(C2)11Cl14	La ₃₆ (C ₂) ₁₈ Cl ₂₃	La ₂ (C ₂)Cl
Molmasse /(g/mol)	1384.61	1394.29	2431.93	3479.25	7633.08	6248.47	337.29
Farbe, Form	golden. Latten	golden. Latten	golden. Latten	schwarz, Plättchen	golden. Plättchen	silbern, Latten	golden. Plättchen
Temperatur /K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Wellenlänge /Å	0.71073 (ΜοΚα)	0.71073 (MoKα)	0.71073 (MoKα)	0.71073 (MoKα)	0.71073 (ΜοΚα)	0.71073 (ΜοΚα)	0.71073 (MoKα)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	Pc	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	C2/c
Zelldimensionen /Å, °	a = 7.756(1)	a = 7.669(2)	a = 7.775(2)	a = 7.762(1)	a = 7.770(2)	a = 7.764(2)	a = 14.770(2)
	b = 16.951(1)	b = 16.784(3)	b = 29.963(6)	b = 42.941(3)	b = 47.038(9)	b = 77.055(15)	b = 4.187(1)
	c = 6.878(1)	c = 6.798(1)	c = 6.895(1)	c = 6.903(1)	c = 6.901(1)	c = 6.897(1)	c = 6.802(1)
	$\beta = 104.20(1)$	$\beta = 104.05(3)$	$\beta = 104.21(3)$	$\beta = 104.26(1)$	$\beta = 104.28(3)$	$\beta = 104.26(3)$	$\beta = 101.50(3)$
Zellvolumen /Å ³ , Z	876.67(7), 2	848.8(3), 2	1557.1(5), 2	2229.9(5), 2	2444.4(9), 1	3999.1(14), 2	412.2(1), 4
Berechnete Dichte	5.245	5.455	5.187	5.182	5.185	5.189	5.435
/(g/cm ³)							
Absorptionskoeffizient	19.775	21.743	19.506	19.466	19.518	19.525	20.863
/mm ⁻¹							
F(000)	1178	1194	2070	2962	3248	5318	572
Kristallgröße /mm	0.24 imes 0.08 imes 0.04	0.24 imes 0.10 imes 0.04	0.34 imes 0.07 imes 0.04	0.16 imes 0.10 imes 0.02	0.2 imes 0.08 imes 0.04	$0.2 \times 0.06 \times 0.03$	0.20 imes 0.18 imes 0.05
Diffraktometer	IPDS II	IPDS II	IPDS II	IPDS II	IPDS II	SMART APEX II	IPDS II
Gemessener &-Bereich /°	$2.04 \le \vartheta \le 29.00$	$2.43 \le \vartheta \le 28.99$	$2.04 \le \vartheta \le 25.00$	$1.90 \le \vartheta \le 20.00$	$0.87 \le \vartheta \le 19.48$	$1.06 \le \vartheta \le 20.00$	$2.81 \le \vartheta \le 26.47$
Indexbereich	$-10 \le h \le 10$,	$-10 \le h \le 10$,	$-9 \le h \le 9$,	$-7 \le h \le 7$,	$-7 \le h \le 7$,	$-7 \le h \le 7$,	$-18 \le h \le 18$,
	$-23 \le k \le 23,$	$-22 \le k \le 22,$	$-35 \le k \le 35$,	$-41 \le k \le 41$,	$-44 \le k \le 44,$	$-72 \le k \le 73,$	$-5 \le k \le 5$,
	$-8 \le l \le 9$	$-8 \le l \le 9$	$-8 \le l \le 7$	$-6 \le l \le 6$	$-6 \le l \le 6$	$-6 \le l \le 6$	$-8 \le l \le 8$
Anzahl d. gemessenen	8232/2334	8030 / 2257	20017 / 5348	7673 / 2070	15679/2116	14098/3582	2763/419
Reflexe / unabhängig							
Absorptionskorrektur	numerisch [38]	numerisch [38]	numerisch [38]	numerisch [38]	numerisch [38]	multi-scan [39]	numerisch [38]
Max., min. Transmission	0.3785, 0.0950	0.4914, 0.0849	0.5119, 0.0830	0.5479, 0.0781	0.6560, 0.1409	0.5089, 0.1116	0.4167, 0.0597
Strukturlösung	Direkte Methoden [40]	Direkte Methoden [40]	Direkte Methoden [40]	Direkte Methoden [40]	Direkte Methoden [40]	Direkte Methoden [40]	Direkte Methoden [40]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix-Least-	Vollmatrix-Least-	Vollmatrix-Least-	Vollmatrix-Least-	Vollmatrix-Least-	Vollmatrix-Least-	Vollmatrix-Least-
	Squares für F ² [41]	Squares für F ² [41]	Squares für F ² [41]	Squares für F ² [41]	Squares für F ² [41]	Squares für F ² [41]	Squares für F ² [41]
Daten / Restraints /	2334/0/98	2257/0/98	5348 / 2 / 265	2070/0/190	2116/0/263	3582/0/341	419/0/24
Parameter							
Goodness-of-Fit für F ²	1.075	1.051	1.073	0.996	1.069	1.181	1.119
<i>R</i> -Werte $[I \ge 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0323,	R1 = 0.0249,	R1 = 0.0577,	R1 = 0.0526,	R1 = 0.0136,	R1 = 0.0474,	R1 = 0.0246,
	wR2 = 0.0722	wR2 = 0.0512	wR2 = 0.1528	wR2 = 0.11314	wR2 = 0.0290	wR2 = 0.1056	wR2 = 0.0579
R-Werte	R1 = 0.0409,	R1 = 0.0296,	R1 = 0.0648,	R1 = 0.0695,	R1 = 0.0183,	R1 = 0.0495,	R1 = 0.0252,
(sämtliche Daten)	wR2 = 0.0749	wR2 = 0.0528	wR2 = 0.1578	wR2 = 0.1395	wR2 = 0.0301	wR2 = 0.1065	wR2 = 0.0583
Größtes Maximum /	6.734/-3.792	3.804/-2.525	5.171/-3.342	3.954 / -1.976	0.359/-0.093	1.772/-2.415	2.060 / -2.005
Minimum /e · Å ^{−3}							

Tabelle 3 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter $/\text{Å}^2$ für La₈(C₂)₄Cl₅.

 U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors; in Klammern Standardabweichungen. Die Atome Lal-La4, Cl2, Cl3 und Cl-C4 besetzen die Positionen 4*e*, Cl1 2*d* in der Raumgruppe $P2_1/c$.

Atom	xla	y/b	z/c	$U_{ m eq}$
Lal	0.1595(1)	0.5688(1)	0.1245(1)	0.0119(1)
La2	0.2265(1)	0.4490(1)	0.6193(1)	0.0152(1)
La3	0.0890(1)	0.6943(1)	0.6278(1)	0.0114(1)
La4	-0.2963(1)	0.6735(1)	-0.1110(1)	0.0188(1)
Cl1	0.5	0.5	0	0.0195(5)
Cl2	0.3680(3)	0.7030(1)	0.0279(3)	0.0167(4)
Cl3	0.4197(3)	0.5972(1)	0.5252(3)	0.0169(4)
C1	-0.1460(12)	0.7854(5)	-0.2196(12)	0.0179(16)
C2	-0.0414(11)	0.6600(5)	0.2322(12)	0.0169(15)
C3	0.0244(12)	0.5387(5)	0.7236(13)	0.0188(16)
C4	-0.0944(12)	0.5854(5)	-0.2234(14)	0.0219(17)

Tabelle 4 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter $/\text{Å}^2$ für Ce₈(C₂)₄Cl₅.

 $U_{\rm eq}$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten $U_{\rm ij}$ -Tensors; in Klammern Standardabweichungen. Die Atome Ce1-Ce4, Cl2, Cl3 und C1-C4 besetzten die Positionen 4g, Cl1 2b in der Raumgruppe $P2_1/c$.

Atom	xla	ylb	zlc	$U_{ m eq}$
Cel	0.1566(1)	0.5688(1)	0.1235(1)	0.0096(1)
Ce2	0.2273(1)	0.4492(1)	0.6175(1)	0.0118(1)
Ce3	0.0824(1)	0.6947(1)	0.6276(1)	0.0097(1)
Ce4	-0.3000(1)	0.6730(1)	-0.1071(1)	0.0136(1)
Cl1	0.5	0.5	0	0.0169(4)
Cl2	0.3606(2)	0.7032(1)	0.0240(2)	0.0146(2)
Cl3	0.4181(2)	0.5974(1)	0.5224(2)	0.0151(2)
C1	-0.1521(7)	0.7850(3)	-0.2179(8)	0.0133(10)
C2	-0.0423(7)	0.6599(3)	0.2337(8)	0.0114(9)
C3	0.0255(7)	0.5384(3)	0.7233(8)	0.0131(10)
C4	-0.0982(8)	0.5854(3)	-0.2217(9)	0.0153(10)

mit Imaging plates, Fuji BAS 5000) aufgenommen. Die Diagramme der hier besprochenen Verbindungen sind sehr ähnlich, so dass eine Unterscheidung schwierig ist.

Einkristalle wurden in mit Natrium getrocknetem Paraffinöl präpariert und unter Argon in dünnwandige Glaskapillaren eingeschmolzen. Zur Kontrolle ihrer Qualität wurden Präzessionsaufnahmen angefertigt. Intensitätsdaten wurden auf einem Diffraktometer mit Flächendetektor (*Stoe* IPDS II, MoK α -Strahlung) gesammelt. Die Intensitätsdaten von La₃₆(C₂)₃₆Cl₄₆ wurden auf einem SMART APEX II (*Bruker AXS*, MoK α -Strahlung) vermessen. Diffraktometerdaten und experimentelle Einzelheiten zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 2, die Orts- und isotropen Auslenkungsparameter der Atome in den Tabellen 3–9 zusammengestellt.¹⁾ U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors; in Klammern Standardabweichungen. Alle Atome besetzen die Positionen 2a in der Raumgruppe Pc.

Atom	x/a	ylb	zlc	$U_{ m eq}$
Lal	0.6147(2)	0.3888(1)	0.5231(2)	0.0118(3)
La2	0.2280(2)	0.3956(1)	0.7709(2)	0.0105(3)
La3	0.6051(2)	0.1809(1)	0.0098(2)	0.0106(3)
La4	0.5395(2)	0.3151(1)	0.0162(2)	0.0113(3)
La5	0.1526(2)	0.3285(1)	0.2826(2)	0.0102(3)
La6	0.3040(2)	0.4690(1)	0.2739(2)	0.0127(4)
La7	0.6898(2)	0.4572(1)	0.0120(2)	0.0147(4)
La8	0.6756(2)	0.1131(1)	0.5038(2)	0.0122(3)
La9	0.2902(2)	0.1025(1)	-0.2390(2)	0.0101(3)
La10	0.2200(2)	0.1708(1)	0.2651(2)	0.0097(3)
La11	0.3648(2)	0.0313(1)	0.2572(2)	0.0127(3)
La12	0.7497(2)	0.0433(1)	0.9949(2)	0.0158(3)
La13	0.1489(2)	0.2418(1)	-0.2244(2)	0.0112(3)
La14	0.5337(2)	0.2526(1)	0.5127(2)	0.0113(3)
Cl1	-0.1886(8)	0.2565(2)	-0.0919(10)	0.0165(13)
Cl2	0.0319(9)	0.4726(2)	0.8731(11)	0.0199(14)
Cl3	0.8731(8)	0.3670(2)	0.9095(10)	0.0155(13)
Cl4	0.9676(8)	0.4173(2)	0.3822(11)	0.0189(13)
C15	0.8671(8)	0.1970(2)	0.4092(10)	0.0135(12)
Cl6	0.0313(9)	0.0872(2)	0.3607(10)	0.0185(14)
Cl7	0.8126(8)	0.3094(2)	0.4129(10)	0.0155(13)
Cl8	0.0881(8)	0.0269(2)	-0.1436(10)	0.0184(13)
C19	-0.0512(10)	0.1411(3)	-0.1139(13)	0.0210(11)
C1	0.366(4)	0.3785(9)	0.195(4)	0.020(6)
C2	0.434(4)	0.1204(9)	0.169(5)	0.021(6)
C3	0.428(4)	0.4487(9)	0.688(4)	0.018(6)
C4	0.541(3)	0.0948(6)	0.120(3)	0.000(4)
C5	0.358(4)	0.1931(9)	-0.327(4)	0.018(6)
C6	0.478(3)	0.1653(7)	0.616(3)	0.003(4)
C7	0.405(3)	0.2343(6)	0.121(3)	0.002(4)
C8	0.493(5)	0.0527(11)	-0.350(5)	0.033(8)
C9	0.548(4)	0.5231(9)	0.127(4)	0.014(6)
C10	0.414(3)	0.3369(8)	0.624(4)	0.006(5)
C11	0.304(4)	0.3057(10)	-0.320(5)	0.021(7)
C12	0.486(4)	0.4036(8)	0.124(4)	0.013(5)
C13	0.598(3)	0.0217(9)	-0.391(4)	0.014(6)
C14	0.300(4)	0.2655(11)	0.165(5)	0.025(7)

Tabelle 6 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter $/Å^2$ für La₂₂(C₂)₁₁Cl₁₄.

 $U_{\rm eq}$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten $U_{\rm ij}$ -Tensors; in Klammern Standardabweichungen. Alle Atome besetzen die Positionen 4e in der Raumgruppe $P2_1/c$.

x/a	y/b	z/c	U_{eq}
0.3836(1)	0.4508(1)	0.6295(1)	0.0163(1)
0.3887(1)	0.4112(1)	0.1326(1)	0.0155(1)
0.2480(1)	0.3223(1)	0.1418(1)	0.0169(1)
0.7694(1)	0.4595(1)	0.3640(1)	0.0175(1)
0.3068(1)	0.4976(1)	0.1246(1)	0.0157(1)
0.7031(1)	0.3591(1)	0.3812(1)	0.0171(1)
0.5590(1)	0.2701(1)	0.3885(1)	0.0159(1)
0.6335(1)	0.3155(1)	-0.1152(1)	0.0154(1)
0.3176(1)	0.3653(1)	0.6352(1)	0.0153(1)
0.7738(1)	0.4045(1)	0.8711(1)	0.0180(1)
0.1744(1)	0.2777(1)	-0.3496(1)	0.0182(1)
0.1100(2)	0.4474(1)	0.2316(2)	0.0205(4)
0.1125(2)	0.4132(1)	0.7343(2)	0.0204(4)
0.8373(2)	0.2667(1)	0.7867(2)	0.0209(4)
-0.0237(2)	0.3401(1)	-0.2396(2)	0.0241(4)
-0.1069(2)	0.3053(1)	0.2841(2)	0.0210(4)
0.0563(2)	0.3755(1)	0.2358(2)	0.0209(4)
0.0469(2)	0.4840(1)	0.7373(2)	0.0214(4)
0.3778(8)	0.3098(1)	-0.4624(9)	0.0186(15)
0.5063(8)	0.4636(1)	0.0250(9)	0.0175(15)
0.5721(8)	0.3715(1)	0.9827(9)	0.0201(16)
0.5161(8)	0.3986(1)	0.5277(9)	0.0184(15)
0.4997(8)	0.3267(1)	0.4843(9)	0.0203(15)
0.6229(8)	0.4187(1)	0.4803(9)	0.0208(16)
0.4295(8)	0.2826(1)	-0.0072(9)	0.0178(15)
0.3243(8)	0.2374(1)	-0.4586(9)	0.0175(15)
0.5606(8)	0.4922(1)	0.4746(9)	0.0209(16)
0.6171(8)	0.4442(1)	0.9779(9)	0.0194(16)
0.4512(8)	0.3548(1)	0.0368(9)	0.0218(15)
	x/a 0.3836(1) 0.3887(1) 0.2480(1) 0.7694(1) 0.70694(1) 0.7031(1) 0.5590(1) 0.6335(1) 0.3176(1) 0.7738(1) 0.1744(1) 0.1100(2) 0.1125(2) 0.8373(2) -0.0237(2) -0.1069(2) 0.3778(8) 0.5063(8) 0.5721(8) 0.5161(8) 0.4997(8) 0.3243(8) 0.5606(8) 0.6171(8) 0.4512(8)	x/a y/b 0.3836(1) 0.4508(1) 0.3887(1) 0.4112(1) 0.2480(1) 0.3223(1) 0.7694(1) 0.4595(1) 0.3068(1) 0.4976(1) 0.7031(1) 0.3591(1) 0.731(1) 0.3591(1) 0.73176(1) 0.3653(1) 0.176(1) 0.3653(1) 0.1738(1) 0.4045(1) 0.1744(1) 0.2777(1) 0.1100(2) 0.4474(1) 0.1738(1) 0.4045(1) 0.125(2) 0.4132(1) 0.8373(2) 0.2667(1) -0.0237(2) 0.3401(1) -0.1069(2) 0.3653(1) 0.3755(1) 0.0563(2) 0.3755(1) 0.5666(8) 0.4840(1) 0.5721(8) 0.5721(8) 0.3715(1) 0.5161(8) 0.3986(1) 0.4997(8) 0.28267(1) 0.4295(8) 0.2826(1) 0.3243(8) 0.2374(1) 0.5606(8) 0.4922(1) 0.5606(8) 0.42927(1) <	x/a y/b z/c 0.3836(1)0.4508(1)0.6295(1)0.3887(1)0.4112(1)0.1326(1)0.2480(1)0.3223(1)0.1418(1)0.7694(1)0.4595(1)0.3640(1)0.3068(1)0.4976(1)0.1246(1)0.7031(1)0.3591(1)0.3812(1)0.6335(1)0.2701(1)0.3812(1)0.6335(1)0.3155(1) $-0.1152(1)$ 0.3176(1)0.3653(1)0.6352(1)0.7738(1)0.4045(1)0.8711(1)0.1744(1)0.2777(1) $-0.3496(1)$ 0.1100(2)0.4474(1)0.2316(2)0.1125(2)0.4132(1)0.7343(2)0.8373(2)0.2667(1)0.7867(2) $-0.0237(2)$ 0.3401(1) $-0.2396(2)$ $-0.066(2)$ 0.3053(1)0.2358(2)0.0663(2)0.3755(1)0.2358(2)0.3778(8)0.3098(1) $-0.4624(9)$ 0.5063(8)0.4636(1)0.0250(9)0.5721(8)0.3715(1)0.9827(9)0.5161(8)0.3986(1)0.5277(9)0.4997(8)0.2267(1)0.4883(9)0.4229(8)0.4187(1)0.4803(9)0.4229(8)0.4187(1)0.4803(9)0.4229(8)0.4187(1)0.486(9)0.5606(8)0.4292(1)0.4746(9)0.5606(8)0.4292(1)0.4746(9)0.6171(8)0.3548(1)0.0368(9)

¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-419172 (La₈(C₂)₄Cl₅), CSD-419169 (Ce₈(C₂)₄Cl₅), CSD-419173 (La₁₄(C₂)₇Cl₉), CSD-419294 (La₂₀(C₂)₁₀Cl₁₃), CSD-419170 (La₂₂(C₂)₁₁Cl₁₄), CSD-419220 (La₃₆(C₂)₁₈Cl₂₃) und CSD-419171 (La₂(C₂)Cl) angefordert werden.

Tabelle 7 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter $/Å^2$ für La₂(C₂)Cl.

 U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors; in Klammern Standardabweichungen. Die Atome La, C besetzten die Positionen 8*f*, Cl 4*e* in der Raumgruppe *C*2/*c*.

Atom	x/a	ylb	zlc	U_{eq}
La	0.3522(1)	$\begin{array}{c} 0.1993(1) \\ -0.2850(7) \\ 0.641(2) \end{array}$	0.3512(1)	0.0131(2)
Cl	0.5		0.25	0.0206(6)
C	0.2768(6)		0.4721(13)	0.0201(17)

Tabelle 8 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter $/Å^2$ für La₃₆(C₂)₁₈Cl₂₃.

 $U_{\rm eq}$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten $U_{\rm ij}$ -Tensors; in Klammern Standardabweichungen. Alle Atome besetzen die Positionen 4e, Cl12 2a in der Raumgruppe $P2_1/c$.

Atom	x/a	ylb	z/c	U_{eq}
La1	0.2230(2)	0.2058(1)	0.9026(2)	0.0255(4)
La2	0.6787(2)	0.1834(1)	0.1418(2)	0.0261(4)
La3	0.6087(2)	0.2101(1)	0.6459(2)	0.0254(4)
La4	0.2932(2)	0.1796(1)	0.3954(2)	0.0255(4)
La5	0.2824(2)	0.0988(1)	0.8849(2)	0.0239(4)
La6	0.7453(2)	0.1221(1)	0.1251(2)	0.0245(4)
La7	0.6684(2)	0.0959(1)	0.6357(2)	0.0227(4)
La8	0.3596(2)	0.1274(1)	0.3906(2)	0.0237(4)
La9	0.2059(2)	0.0726(1)	0.3975(2)	0.0246(4)
La10	0.6578(2)	0.0151(1)	0.1245(2)	0.0206(4)
La11	0.5917(2)	0.0673(1)	0.1315(2)	0.0234(4)
La12	0.1497(2)	0.2330(1)	0.4110(2)	0.0281(5)
La13	0.2724(2)	0.0114(1)	0.3796(2)	0.0223(4)
La14	0.5348(2)	0.2378(1)	0.1492(2)	0.0264(4)
La15	0.2018(2)	0.0391(1)	0.8901(2)	0.0246(4)
La16	0.5871(2)	0.0430(1)	0.6281(2)	0.0219(4)
La17	0.3656(2)	0.1516(1)	0.8933(2)	0.0247(4)
La18	0.7504(2)	0.1557(1)	0.6315(2)	0.0259(4)
Cl1	0.9512(9)	0.1948(1)	0.5221(10)	0.0329(17)
Cl2	0.8115(9)	0.2396(1)	0.5465(10)	0.0326(17)
Cl3	0.8653(8)	0.0653(1)	0.5294(10)	0.0280(16)
Cl4	0.0866(8)	0.1294(1)	0.9927(10)	0.0272(16)
Cl5	0.0312(9)	0.1732(1)	0.9975(10)	0.0283(16)
Cl6	0.0884(8)	0.1502(1)	0.4954(10)	0.0294(16)
Cl7	0.8628(8)	0.0444(1)	0.0270(10)	0.0275(16)
Cl8	0.0212(9)	0.1070(1)	0.4979(10)	0.0282(16)
C19	0.9173(8)	0.0212(1)	0.5250(10)	0.0278(16)
Cl10	-0.1312(9)	0.2162(1)	0.0440(10)	0.0344(18)
Cl11	-0.0725(9)	0.0877(1)	0.0244(10)	0.0294(16)
Cl12	0	0	0	0.032(2)
C1	0.474(3)	0.2033(3)	0.243(4)	0.021(6)
C2	0.356(3)	0.0632(3)	0.784(4)	0.021(6)
C3	0.298(3)	0.2581(3)	0.295(4)	0.026(7)
C4	0.353(3)	0.2131(4)	0.296(4)	0.031(7)
C5	0.430(3)	0.1854(4)	0.798(4)	0.035(7)
C6	0.468(3)	0.0750(3)	0.732(4)	0.023(6)
C7	0.482(3)	0.1193(3)	0.782(4)	0.021(6)
C8	0.491(3)	0.1592(4)	0.287(4)	0.033(7)
C9	0.407(3)	0.2300(3)	0.757(4)	0.026(7)
C10	0.353(3)	0.0475(3)	0.283(4)	0.017(6)
C11	0.458(3)	0.0357(4)	0.230(4)	0.035(7)
C12	0.405(3)	0.0189(3)	0.774(4)	0.023(6)
C13	0.476(3)	-0.0088(3)	0.274(4)	0.020(6)
C14	0.535(3)	0.1026(3)	0.232(4)	0.024(7)
C15	0.548(3)	0.1766(4)	0.739(4)	0.031(7)
C16	0.417(3)	0.0922(4)	0.283(4)	0.033(7)
C17	0.597(3)	0.1472(3)	0.243(4)	0.025(7)
C18	0.590(3)	0.1314(3)	0.736(4)	0.026(7)

3 HRTEM-Untersuchungen

HRTEM-Untersuchungen von Proben der Bruttozusammensetzungen La₈(C₂)₄Cl₅ und La₁₄(C₂)₇Cl₉ wurden mit einem Elektronenmikroskop Philips CM30 ST durchgeführt (300 kV, LaB₆-Kathode, C₈ = 1.15 mm). Die Kristalle wurden hierzu unter trockenem Argon zerdrückt und auf einem C-Cu-Netz mittels einer $U_{\rm eq}$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten $U_{\rm ij}$ -Tensors; in Klammern Standardabweichungen. Alle Atome besetzen die Positionen 4e, Cl7 2b in der Raumgruppe $P2_1/c$.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{ m eq}$
Lal	0.2281(2)	0.4797(1)	0.1201(2)	0.0197(5)
La2	0.1575(2)	0.5272(1)	0.6247(2)	0.0203(5)
La3	0.0922(2)	0.6208(1)	0.6305(2)	0.0203(5)
La4	-0.2434(2)	0.2801(1)	-0.6249(2)	0.0188(5)
La5	-0.0858(2)	0.4227(1)	-0.1277(2)	0.0227(5)
La6	0.1419(2)	0.2717(1)	-0.8893(2)	0.0184(5)
La7	-0.1950(2)	0.6302(1)	0.8966(2)	0.0194(5)
La8	-0.1669(2)	0.3279(1)	-0.1367(2)	0.0187(5)
La9	0.2996(2)	0.4298(1)	0.6101(2)	0.0236(5)
La10	-0.2188(2)	0.6772(1)	0.3845(2)	0.0191(5)
Cl1	0.4188(8)	0.5381(1)	0.0245(9)	0.0252(16)
Cl2	0.3625(9)	0.5792(1)	0.5273(9)	0.0258(16)
Cl3	0.4270(8)	0.6575(2)	0.5262(9)	0.0275(16)
Cl4	0.3649(8)	0.6171(1)	0.0296(9)	0.0257(16)
Cl5	-0.4812(9)	0.6922(2)	-0.0028(9)	0.0269(16)
Cl6	0.4145(8)	0.2315(1)	-0.9918(9)	0.0248(15)
Cl7	0.5	0.5	0.5	0.028(2)
C1	0.020(3)	0.5145(6)	0.222(4)	0.022(6)
C2	0.145(3)	0.3870(6)	-0.283(3)	0.019(6)
C3	-0.041(4)	0.5628(7)	0.736(4)	0.032(7)
C4	0.035(3)	0.3657(6)	-0.238(3)	0.019(6)
C5	-0.146(3)	0.5865(6)	0.780(4)	0.027(7)
C6	-0.088(3)	0.2360(6)	-0.737(3)	0.022(6)
C7	0.099(4)	0.4663(6)	0.720(4)	0.031(7)
C8	0.086(3)	0.3342(5)	-0.788(3)	0.014(6)
C9	0.023(3)	0.2140(6)	-0.788(3)	0.020(6)
C10	-0.033(3)	0.3164(5)	-0.738(4)	0.024(6)

speziellen Apparatur [18] 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). Die Fouriertransformationen von kreisförmigen Bildausschnitten wurden mit der Software "Crisp" (Calidris) ausgeführt. Zur Simulation der hochaufgelösten Abbildungen (multislice Verfahren, Fokusunschärfe: 70 Å, Halbwinkel der Strahldivergenz: 1.2 mrad) stand das EMS-Programmpaket zur Verfügung [19]. EDX-Analysen wurden mit einem Vantage-System (SiLi-Detektor, Noran) durchgeführt. Für Präzessions-Elektronenbeugung kam eine elektronische Strahlablenkung (Spinning Star, NanoMEGAS, Präzessionswinkel: 3°) zum Einsatz. Simulierte Präzessionsaufnahmen wurden mit dem Programm Emaps [20] erstellt. Alle Indizierungen beziehen sich auf die Metrik von $La_8(C_2)_4Cl_5$ bzw. La₁₄(C₂)₇Cl₉ für Proben der entsprechenden Zusammensetzungen, siehe Daten der Röntgenstrukturanalyse.

4 Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Der elektrische Widerstand wurde an einer röntgengraphisch reinen Probe von La₈(C₂)₂Cl₈ (Abb. 1) bestimmt. Dazu wurden ca. 100 mg Substanz zu einer Tablette gepresst (Durchmesser 5 mm, Dicke 1 mm) und im Temperaturintervall 5 K $\leq T \leq$ 300 K in He-Atmosphäre nach der Vierpunktmethode gemessen [21]. Die Verbindung zeigt im gesamten Messbereich temperaturunabhängigen Widerstand um 25 m Ω cm. Im Gegensatz zu La₆(C₂)₃Cl₄ [25] werden $La_8(C_2)_4Cl_5$ und $La_2(C_2)Cl$ nach Messung der magnetischen Suszeptibilität bis 1.85 K nicht supraleitend.



Abbildung 1 Elektrischer Widerstand von $La_8(C_2)_4Cl_5$ im Temperaturbereich zwischen 6 und 300 K; Aufheizkurve (x, rot), Abkühlkurve (Δ , blau).

III Ergebnisse und Diskussion

1 Allgemeine Beschreibung

In Abbildung 2 sind die Strukturen von $La_8(C_2)_4Cl_5$ (b), den beiden Formen von La₁₄(C₂)₇Cl₉-(I),-(II) (c, d), $La_{20}(C_2)_{10}Cl_{13}$ (e), $La_{22}(C_2)_{11}Cl_{14}$ (f) und $La_{36}(C_2)_{18}Cl_{23}$ (g) in einer Projektion längs [001] mit der Struktur von $La_6(C_2)_3Cl_4$ (a) [14] verglichen. Die Kristallstrukturen von (b), (d - g) und La₂(C₂)Cl wurden röntgenographisch bestimmt, die von (c) mittels hochauflösender Elektronenmikroskopie. Details werden im HRTEM-Abschnitt besprochen. Die La-Atome bilden erheblich verzerrte Oktaeder, die durch C2-Gruppen zentriert sind. Die Oktaeder sind über gemeinsame Kanten zu gewellten Schichten kondensiert, die durch Einfachschichten aus Chloratomen verknüpft sind. Die Cl-Atome sind aus den Positionen über den Zentren der Tetraederlücken der La-(C2)-La-Schichtpakete auf die Kanten hin verschoben, sodass im Vergleich zu La₂CCl [35] mehr Cl-Atome zwischen den Schichten angeordnet werden können. Dort liegen ebene Schichtpakete mit La/Cl = 2 vor. Für die vorliegenden Verbindungen variiert das Verhältnis La zu Cl im Bereich 1.50 < La/Cl < 1.60. Die beobachteten Zusammensetzungen spiegeln sich in den Kristallstrukturen durch die unterschiedlichen Perioden der Schichtwellungen einerseits und die damit einhergehenden Verzerrungen der La-Oktaeder andererseits wieder. In $La_8(C_2)_4Cl_5$ gibt es zwei kristallographisch unterschiedliche La₆C₂-Oktaeder (vergleiche Abb. 2b), welche in A durch C(1)-C(2) und in B durch C(3)-C(4) zentriert sind. Innerhalb einer Schicht sind vier Oktaederstränge zu einem Band A B B A mit paralleler Ausrichtung der C₂-Hanteln angeordnet, gefolgt von spiegelbildlicher Ausrichtung A' B' B' A'. Die Knickung der Oktaederschichten erfolgt immer dort, wo zwei Oktaeder A, A' aneinander stoßen. Die Abfolge in der Kristallstruktur von La₆(C₂)₃Cl₄ ist in Abbildung 2a farblich hervorgehoben. Die Bänder sind je nach ihrer Neigung mit 3_+ und 3_- bezeichnet. In La₈(C₂)₄Cl₅ ist die Abfolge 4_+ , 4_- (vergleiche Abb. 2b). Alle weiteren Strukturen (Abb. 2c - g) leiten sich von diesen beiden Grundtypen ab. Mischung von 3 und 4 im Verhältnis 1:1 ergibt die Abfolge 4+, 3-, 4+, 3- (Abb. 2c) bzw. 4+, 3-, 3_+ , 4_- (Abb. 2d) mit der Zusammensetzung La₁₄(C₂)₇Cl₉. Für ein Verhältnis 4:2 ergibt sich die Abfolge 4-, 3+, 3-, 4_{+} , 3_{-} , 3_{+} (Abb. 2e) in La₂₀(C₂)₁₀Cl₁₃. Für ein Verhältnis 1:4 wird die Abfolge 3_, 4_, 4_, 3_, 4_, 4_, (Abb. 2f) mit der Zusammensetzung La₂₂(C₂)₁₁Cl₁₄ gefunden. Variationen wie 4_+ , 3_- , 4_+ , 4_- , 4_+ , 3_- oder 3_+ , 4_- , 4_+ , 4_- , 4_+ , $3_$ sind möglich. Bei La₃₆(C₂)₁₈Cl₂₃ ist das Verhältnis 4:6 mit der Abfolge 4_, 3_+, 4_-, 4_+, 3_-, 4_+, 3_-, 4_+, 4_-, 3_+ (Abb. 2g). Weitere Polytypen sind wahrscheinlich. Der Knickwinkel beträgt für 3₊, 3₋ 169°, für 4₊, 4₋ 165° und liegt für die übrigen Verbindungen zwischen diesen beiden Grenzwerten. Allgemein formuliert gehören die Phasen zu einer Reihe $(La_6(C_2)_3Cl_4)_m(La_8(C_2)_4Cl_5)_n$ mit m, n = 0, 1, 2, 3..... Bekannt sind Vertreter mit m = 1, n = 0 (a), m = 0, n = 1 (b), m = 2, n = 2 (c, d), m = 4, n = 2 (e), m = 2, n = 4 (f) und m = 4, n = 6. (g). Die in den jeweiligen Kristallstrukturen verifizierten Abfolgen von 3-er- und 4er-Bändern lassen sich nicht vorhersagen, wohl aber die zu erwartenden Längen der Gitterkonstanten in Bandrichtung, die der kristallographischen b-Richtung entspricht. Die ungefähre Abmessung eines 3-er-Bandes beträgt 6.5 Å, die eines 4-er-Bandes 8.5 Å. In sehr guter Übereinstimmung mit den beobachteten Werten berechnet man damit für (c, d) b = 30 Å, für (e) b = 43 Å für (f) b = 47 Å und für (g) b =77 Å. Die Gitterparameter a = 7.7 Å, c = 6.8 Å und $\beta =$ 104° sind für alle Verbindungen sehr ähnlich (vergleiche Tab. 2). Außer Bändern aus drei und vier Oktaedersträngen in diesen Phasen findet man in $La_2(C_2)Cl$ solche aus jeweils einem Oktaederstrang 1₊, 1₋ mit spiegelbildlicher Ausrichtung der C₂-Gruppe. In Abbildung 3 ist die Kristallstruktur von La₂(C₂)Cl in der charakteristischen Projektion längs [001] dargestellt. Die planaren Oktaederschichten sind beidseitig von Ebenen aus Cl-Atomen umgeben. Die La-Oktaeder sind auch hier deutlich verzerrt. Die La-La-Abstände liegen zwischen 3.71 Å und 4.23 Å. Die Cl-Atome befinden sich oberhalb bzw. unterhalb der Mitten der Tetraederlücken der La-Packung ähnlich wie in der Struktur von La₂CCl mit den Abständen von La-Cl 3.15 Å (2x) und 3.24 Å (1x). Die C-C-Abstände betragen 1.31 Å.

2 Details

La₈(C₂)₄Cl₅ (b): Im La₆C₂-Oktaeder A (La(1) – La(2) – La(3) 2x – La(4) 2x) von La₈(C₂)₄Cl₅ variieren die La-La-Abstände (3.57 Å und 4.70 Å) stärker als in B (La(1) 2x – La(2) 2x – La(3) – La(4) (3.52 und 4.30 Å). Cl(1) wird von insgesamt 6 La-Atomen (La(1) 2x, La(2) 2x, La(4) 2x) verzerrt oktaedrisch koordiniert (3.06 Å < d_{La-Cl(1} < 3.51 Å), sodass sich für Cl(1) nach *s* = exp[$-(R-R_0)/B$] (R_0 = 2.512, B = 0.40) [22] die Bindungsordnungssumme Σ *s* = 1.02 ergibt. Für die Cl-Atome Cl(2) über der "Knickstelle" der Welle beträgt die Koordinationszahl gegenüber den Lanthanatomen CN = 4 (2.96 Å < d_{La-Cl(2)} < 3.03 Å) mit Σ *s* = 1.15 und für Cl(3) CN = 5 (3.03 Å < d_{La-Cl(2)} < 3.27 Å)



Abbildung 2 a) – g) Projektionen [42] der Kristallstrukturen von $La_6(C_2)_3Cl_4$ (a), $La_8(C_2)_4Cl_5$ (b), $La_{14}(C_2)_7Cl_9$ -(I),-(II) (c, d), $La_{20}(C_2)_{10}Cl_{13}$ (e), $La_{22}(C_2)_{11}Cl_{14}$ (f) und $La_{36}(C_2)_{18}Cl_{23}$ (g) längs [001],

b) unten: Oktaeder A und B in $La_8(C_2)_4Cl_5$ mit Cl-Koordination.

g) Mitte: Auschnitt aus der Kristallstruktur von $La_{36}(C_2)_{18}Cl_{23}$ projiziert längs [100], die C-Atome sind weggelassen. Die La-Oktaeder sind wie im Text mit A – F bezeichnet und durch schwache, graue, La-Cl-Bindungen durch starke, rote Verbindungslinien hervorgehoben.

g) unten: Koordination La-Cl um Cl(2) (identisch mit Cl(3 - 5, 8 - 11)), um Cl(6) (identisch mit C(7)) und um Cl(1) (identisch mit Cl(12)). La-Atome sind als schwarze, C-Atome als graue und Cl-Atome als rote Kugeln dargestellt. Die Blockgrößen sind farbig hervorgehoben und durch Zahlen gekennzeichnet.



Abbildung 3 Projektion der Kristallstruktur von $La_2(C_2)Cl$ längs [001], Farbcode wie in Abbildung 2.

mit $\Sigma s = 0.98$. Die C-C-Abstände betragen in beiden C₂-Gruppen 1.33(1) Å und entsprechen damit einer C-C-Doppelbindung, sodass die Verbindung als $(La^{3+})_8(C_2^{4-})_4(Cl^-)_5 \cdot 3e^-$ zu beschreiben ist. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit an mikrokristallinen Pulvern belegt das erwartete metallische Verhalten (Abb. 1). Da keine größeren Kristalle vorlagen, kann über die Anisotropie des elektrischen Widerstandes keine Aussage getroffen werden. Vielmehr geben die beobachteten Ergebnisse den Mittelwert der Leitfähigkeit parallel und senkrecht zu den Schichten wieder. Ce₈(C₂)₄Cl₅ ist isotyp.

La₁₄(C₂)₇Cl₉ (d): La₁₄(C₂)₇Cl₉ (II) kristallisiert azentrisch in der monoklinen Raumgruppe Pc. Die Struktur lässt sich als Inversionszwilling verfeinern. Das Verhältnis der beiden Zwillingskomponenten beträgt 0.54, was dem Flack-Parameter [23] von 0.55 in der Nichtzwillings-Verfeinerung entspricht. Überprüfung der Symmetrie mit dem Programm ADDSYM im Programmpaket PLATON [24] bestätigt das Vorliegen der azentrischen Raumgruppe. In der Kristallstruktur von La14(C2)7Cl9 liegen sieben kristallographisch unterschiedliche La₆C₂-Oktaeder A - G vor, A: La(1)-La(2)-La(4-7), Zentrierung durch C(1)-C(12) und mit La-La-Abständen 3.54 Å < d_{La-La} < 4.42 Å; B: La(3)-La(8 – 12), C(2)-C(4), 3.52 Å $< d_{La-La} < 4.33 \text{ Å}; \text{ C: } La(1)-La(2)-La(6)2x-La(7)2x, \text{ C}(3)-C(9),$ $3.54 \text{ Å}^{-1} < d_{\text{La-La}} < 4.66 \text{ Å}; \text{ D: } \text{La}(3)\text{-La}(8 - 10)\text{-La}(13)\text{-La}(14),$ $\begin{array}{l} C(5)\text{-C(6)}, 3.52 \text{ Å} < d_{\text{La-La}} < 4.42 \text{ Å}; \text{ E: La(3 - 5)-La(10)-La(13)-La(14)}, \\ C(7)\text{-C(14)}, 3.58 \text{ Å} < d_{\text{La-La}} < 4.76 \text{ Å}; \text{ F: La(8)-La(9)-La(11)2x-La(12)2x}, \\ C(8)\text{-C(13)}, 3.57 \text{ Å} < d_{\text{La-La}} < 4.72 \text{ Å} \\ \end{array}$ C(10)-C(11), G: La(1)-La(2)-La(4)-La(5)-La(13)-La(14), $3.54 \text{ Å} < d_{\text{La-La}} < 4.65 \text{ Å}$. Die Abstände in den C₂-Einheiten der Kohlenstoffatome schwanken um einen Mittelwert von 1.35 Å. Die Koordination der La-Atome erfolgt für La(1 - 3) und La(8 - 10)durch drei Cl-Atome, zweimal durch C2-Gruppen in side-on- und einmal in end-on-Position, für La(4), La(6), La(7) und La(14) durch drei Cl-Atome und drei C2-Gruppen in side-on-Position, für La(5), La(7) und La(12) ebenfalls durch drei Cl-Atome, jedoch eine C2-Gruppe in side-on- und zwei in end-on-Position und schließlich für La(13) durch zwei Cl-Atome und ebenfalls drei C2-Gruppen in side-on- und zweimal in end-on-Position. Die kürzesten Abstände von La- zu Cl-Atomen liegen zwischen 2.92 Å und 3.48 Å, die zu den C₂-Gruppen side-on zwischen 2.59 Å und 2.90 Å und end-on zwischen 2.39 Å und 2.54 Å.

 $La_{20}(C_2)_{10}Cl_{13}$ (e): Die Kristalle von $La_{20}(C_2)_{10}Cl_{13}$ bestehen in der Regel aus mehreren miteinander verwachsenen Individuen, sodass sich nur schwer geignete Datensätze für eine befriedigende Strukturverfeinerung erhalten lassen. Aus einer Vielzahl konnte schließlich ein geeigneter Kristall separiert werden. Aber auch im vorliegenden Fall musste der Datensatz bei $2\vartheta = 40^{\circ}$ abgeschnitten werden, und zusätzlich wurden 20 Reflexe verworfen, deren Intensitäten wegen Reflexüberlagerung verfälscht waren. Die Verfeinerung führt nur zu mäßigen *R*-Werten (*R*1 = 0.052 und *wR2* = 0.14) mit Restelektronendichten um $4 e \cdot Å^{-3}$. Das vorliegende Strukturmodell besteht aus vier 3-er- und zwei 4-er-Bändern (Abb. 2e) und passt in die Struktursystematik der Verbindungsklasse. In der Kristallstruktur liegen fünf unterschiedliche La₆C₂-Oktaeder A – E vor, A: La(1)2x- La(2)2x-La(5)-La(9) zentriert durch C(1)-C(7); B: La(3)-La(5)-La(7 – 10) durch C(2)-C(4); C: La(1 – 3)-La(5)-La(7)-La(9) durch C(3)-C(5), D: La(4)2x-La(6)2x-La(8)-La(10) durch C(6)-C(9) und E: La(3)-La(4)-La(6)-La(7)-La(8)-La(10) durch C(8)-C(10). Die interatomaren Abstände sind ähnlich denen in der ausführlich diskutierten Struktur von La₁₄(C₂)₇Cl₉.

La₂₂(C₂)₁₁Cl₁₄ (f): Im Gegensatz zu La₂₀(C₂)₁₀Cl₁₃ sind die isolierten Einkristalle von La₂₂(C₂)₁₁Cl₁₄ von ausgezeichneter Qualität, sodass die Strukturverfeinerung zu sehr niedrigen Gütefaktoren R1 = 0.0136 für 1877 $F_o > 2\sigma(F_o)$ und R1 = 0.0183 für alle 2116 Daten, wR2 = 0.0301 führt. Alle 11 C-Atome konnten anisotrop verfeinert werden, und die beobachteten Restelektronendichten liegen im Bereich 0.4 e \cdot Å⁻³. In der Kristallstruktur gibt es sechs kristallographisch unterschiedliche La6C2-Oktaeder, die sehr stark verzerrt sind, in denen neben sehr kurzen (3.52 Å) ungewöhnlich lange La-La-Abständen (4.74 Å) auftreten. Die Abstände in den C₂-Gruppen sind recht ausgeglichen und variieren zwischen 1.31 Å und 1.36 Å. Die La-Atome werden durch Cl-Atome und C2-Gruppen koordiniert: je dreimal durch Cl sowie C2 (side-on), dreimal durch Cl, zweimal durch C2 (side-on) und einmal C2 (end-on), ferner dreimal durch Cl und je einmal C_2 (side-on) und C_2 (end-on) sowie schließlich zweimal durch Cl, einmal C2 (side-on) und zweimal C₂ (side-on). Die Abstände La-Cl betragen 2.97 Å $< d_{La-Cl} <$ 3.31 Å, La-C₂ (side-on) 2.65 Å < d_{La-C} < 2.99 Å und La-C₂ (endon) 2.43 Å $< d_{La-C} < 2.46$ Å.

La₃₆(C₂)₁₈Cl₂₃ (g): Die Verbindung La₃₆(C₂)₁₈Cl₂₃ konnte auch bei gezielter Einwaage nicht in größeren Mengen dargestellt werden. Einkristalle guter Qualität wurden aus einem bei 1080 °C getemperten Ansatz auf La₂₀(C₂)₁₀Cl₁₃ entnommen. Die Reflexe entlang b* konnten dank maximal gewählten Kristall-Detektor-Abstandes sauber voneinander separiert werden. Alle Reflexprofile waren scharf, und es waren keine diffusen Beugungsanteile erkennbar. Die Intensitätsdaten wurden bis $2\vartheta = 40^\circ$ gemessen. Mit dem vorliegenden Datensatz lässt sich die Kristallstruktur zufriedenstellend $(R1 = 0.0474 \text{ für } F_o > 2\sigma(F_o) \text{ und } R1 = 0.0495 \text{ für alle Daten},$ wR2 = 0.1065) verfeinern. Die Restelektronendichte beträgt maximal 1.8 e·Å⁻³. In der Kristallstruktur von La₃₆(C₂)₁₈Cl₂₃ gibt es 18 kristallographisch unterschiedliche Lanthanatome, die zu neun La₆C₂-Oktaedern A - I verknüpft und durch C-C-Einheiten zentriert sind: A: La(9 - 11)-La(13)-La(15)-La(16) (3.58 Å < d_{La-La} < 4.75 Å) und C(10)-C(11) ($d_{C-C} = 1.33$ Å), B: La(4)-La(6 - 9)-La(6)-La(11) (3.54 Å < d_{La-La} < 4.39 Å) und C(14)-C(16) (d_{C-C} = 1.33 Å), C: La(2)-La(4)-La(6)-La(8)-La(17)-La(18) (3.58 Å $< d_{La-2}$ $L_a < 4.75 \text{ Å}$ und C(8)-C(17) ($d_{C-C} = 1.32 \text{ Å}$), D: La(1 – 4)-La(12)-La(14) (3.58 Å < d_{La-La} < 4.34 Å) und C(1)-C(4) (d_{C-C} = 1.32 Å), E: La(1)-La(3)-La(12)2x-La(14)2x (3.58 Å $< d_{La-La} < 4.75$ Å) und C(3)-C(9) ($d_{C-C} = 1.32$ Å), F: La(1 – 4)-La(17)-La(18) (3.52 Å < $d_{La-La} < 4.34 \text{ Å}$) und C(3)-C(9) ($d_{C-C} = 1.29 \text{ Å}$), G: La(5 - 8)-La(4)-La(17)-La(18) (3.584 Å < d_{La-La} < 4.65 Å) und C(7)-C(18) $(d_{C-C} = 1.35 \text{ Å}), H: La(5)-La(7)-La(9)-La(11)-La(15)-La(16)$ $(3.54 \text{ Å} < d_{\text{La-La}} < 4.64 \text{ Å})$ und C(2)-C(6) $(d_{\text{C-C}} = 1.37 \text{ Å})$ und I: La(10)2x-La(13)2x-La(15)-La(16) (3.51 Å < d_{La-La} < 4.34 Å) und C(12)-C(13) (d_{C-C} = 1.31 Å). Die Cl-Atome sind wie in den übrigen

Strukturen aus den zentralen Positionen oberhalb bzw. unterhalb der La-Tetraederlücken so auf die La-La-Kanten und Ecken verschoben, dass sich das gegenüber La₂(C₂)Cl erhöhte Verhältnis La : Cl = 36 : 23 ergibt. In Abbildung 2g, Mitte, ist dies für einen Strang der neun unterschiedlichen La-Oktaeder A - I projektiv längs [100] gezeigt. Zusätzlich sind die drei unterschiedlichen Kordinationen der La-Atome zu den Cl-Atomen Cl(2) (identisch mit Cl(3 - 5, 8 - 11)), Cl(6) (identisch mit C(7)) und Cl(1) (identisch mit Cl(12)) separat heraus vergrößert (vergleiche Abb. 2g, unten). Für die Cl-Atome Cl(2 - 5, 8 - 11) ist CN = 3 + 2 mit Cl-Positionen nahezu über je einer Tetraederfläche und -kante, für Cl(6, 7) CN = 3 + 1, über je einer Fläche und einer Ecke und für Cl(1, 12) CN = 3 + 3 je zweimal ungefähr über Flächen (vergleiche Abb. 1g, unten, von links nach rechts). Diese spezielle Anordnung führt zum Teil zu recht kurzen Cl-Cl-Abständen in den gewellten Schichten aus Cl-Atomen (3.38 Å $< d_{Cl-Cl} < 4.17$ Å). Mit b = 77 Å stellt La36(C2)18Cl23 die Phase mit der bislang größten "Wellenlänge" dieser Strukturfamilie dar, wenngleich sich weitere Verbindungen, wie etwa La₄₂(C₂)₂₁Cl₂₇ aus je sechsmal 3-er- und 4-er-Bändern mit b = 90 Å oder etwa La₅₆(C₂)₂₈Cl₃₆ mit je achtmal 3er- und 4-er-Bändern mit b = 120 Å und weitere dazwischen liegende und sich anschließende Phasen konstruieren lassen. Für die Existenz einer Phase mit b = 120 Å liegen nach Präzessionsaufnahmen erste röntgenographische Hinweise vor. Neben der gezielten Darstellung stößt ihre Charakterisierung an die Grenzen gängiger Röntgentechniken. Der Nachweis und die Untersuchung der Phasen mittels HRTEM sollte möglich sein, wenn auch nur als Minoritätsphase eines Gemenges.

3 HRTEM

Sämtliche der nahezu hundert analysierten Kristalle aus verschiedenen Ansätzen unterschiedlicher Bruttozusammensetzung waren längs der Zonenachsenorientierung [100] ausgerichtet, so dass die experimentellen Beschränkungen der Elektronenmikroskopie bezüglich Verkippungen keine dreidimensionale Realstrukturanalyse erlaubten. Trotzdem konnten wichtige Merkmale der Realstruktur ermittelt werden, insbesondere die Abfolge der Strukturbausteine längs [010], welche nach den Röntgenuntersuchungen von besonderer Bedeutung ist.

In der röntgenographisch als $La_8(C_2)_4Cl_5$ identifizierten Probe wurden mehrheitlich Kristalle mit geordneter Struktur beobachtet, welche der Phase La8(C2)4Cl5 zugeordnet werden kann. Längs [100] tritt eine charakteristische Separation des projizierten Kristallpotentials auf, vgl. Darstellung in Abb. 4a (links). Die Bereiche mit niedrigem Betrag des Potentials enthalten die C₂-Einheiten und werden im schwachen Unterfokus als helle Punkte mit sechseckiger Anordnung abgebildet, vgl. Kreismarkierungen in Abb. 4a. Die experimentelle Abbildung 4b (oben, links) zeigt diese Kontraste und unterstreicht mit der guten Übereinstimmung zur eingefügten Simulation die Zuordnung zu La₈(C₂)₄Cl₅. Weiterhin bleibt die Übereinstimmung zwischen Experiment und eingefügter Simulation auch bei starker Unterfokussierung erhalten, siehe Fokusserie in Abb. 4b. Fouriertransformierte der hochaufgelösten Abbildungen (nicht gezeigt) enthalten nur Braggintensitäten, welche längs b^* der erwarteten Translationsperiode mit d(010) \approx



Abbildung 4 a) links: Projiziertes Kristallpotential für La₈(C₂)₄Cl₅ längs [100], rechts: simulierte hochaufgelöste Abbildung ($\Delta f = -25 \text{ nm}, t = 3.9 \text{ nm}$).

b) Fokusserie (Probe $La_8(C_2)_4Cl_5$) mit eingefügten Simulationen ($La_8(C_2)_4Cl_5$ längs [100], t = 3.9 nm).

16.8 Å entsprechen. Die quasi-kinematische Intensität der Reflexe in Präzessionsaufnahmen [25] stimmt überzeugend mit der berechneten Intensität auf der Basis von $La_8(C_2)_4Cl_5$ überein. Dies zeigt der Vergleich eines experimentellen und eines simulierten Präzessionsdiagramms in Abb. 5a (links und rechts). Bei einer systematischen Suche nach Kristalldefekten konnten nur wenige Bereiche mit charakteristischen Anomalien im Beugungsdiagramm nachgewiesen werden. Wie in Abb. 5a (Mitte) gezeigt, verlaufen in diesen Fällen diffuse Linien längs b*, welche Bragg-Reflexe verbinden. Bei Verkippungen um b^* bleibt die diffuse Intensität beobachtbar; außerdem ist ihre Signifikanz in Feinbereichsbeugungsdiagrammen stärker ausgeprägt als in den entsprechenden Präzessionsaufnahmen [26]. Beide Befunde belegen die Gegenwart einer eindimensional fehlgeordneten Realstruktur von (010)-Lamellen. Erste Strukturinformationen zu den Lamellen können aus Feinbereichsbeugungsdiagrammen und hochaufgelösten Abbildungen erhalten werden. Der Ausschnitt des Feinbereichsbeugungsdiagramms in Abb. 5b zeigt eine Aufspaltung der Reflexe längs b^* . Die durchgezogenen bzw. unterbrochenen Linien markieren die Positionen 0kl für La₆(C₂)₃Cl₄ bzw. La₈(C₂)₄Cl₅ und unterstreichen die Koexistenz von breiten Lamellen beider Phasen. Die Pfeile in Abb. 6a wurden anhand eines linearen Scans längs b auf die Kontrastminima positioniert. Die Abstände der Pfeile, sowie die Fouriertransformierten im linken bzw. rechten Bereich belegen die Ausbildung unterschiedlicher Translationsperioden, die mit d(010) \approx 12.6 Å (links) und d(010) \approx 16.8 Å hervorragend mit denen von $La_6(C_2)_3Cl_4$ bzw. $La_8(C_2)_4Cl_5$ korrelieren. Diese lamellare Verwachsung erfüllt die Erwartungen aus der Elektronenbeugung. In einem komplexeren Fall fand sich dagegen eine interessante Abweichung, vgl. Abb. 6b. Die hochaufgelöste Abbildung enthält eine Aufspaltung von 4-er- (unten) in 3-er- und 4-er-Bändern (oben), also eine Fehlordnung senkrecht zu *b*.



Abbildung 5 a) links und Mitte: Präzessionsaufnahmen zweier Kristalle aus der Probe $La_8(C_2)_4Cl_5$ längs [100], rechts: simulierte Präzessionsaufnahme ($La_8(C_2)_4Cl_5$, [100], t = 10 nm). b) Überlagerung der Beugung von $La_6(C_2)_3Cl_4$ (unterbrochene Linien) und $La_8(C_2)_4Cl_5$ (durchgezogene Linien) längs [100], vgl.

Text.

Auch für die röntgenographisch als $La_{14}(C_2)_7Cl_9$ (II) identifizierte Probe ergibt sich ein recht einheitliches Bild. Hier zeigen die Präzessionsaufnahmen im Regelfalle diffuse Linien, siehe Abb. 7a, so dass eine lamellare Fehlordnung nach dem oben beschriebenen Aufbauprinzip vorliegt. Im Gegensatz zur Probe $La_8(C_2)_4Cl_5$ wird die bevorzugte Translationsperiode auf der Basis der Bragg-Reflexe zu ca. 15.0 A bestimmt. Somit liegt häufig eine noch nicht beobachtete Strukturvariante von La14(C2)7Cl9 vor, die anstelle von 3_+ , 3_- , 4_+ , 4_- (d(010) $\approx 30 \text{ Å}$) die Sequenz 3₊, 4₋, 3₊, 4₋ aufweist. Komplexere Ordnungen wurden niemals beobachtet. Nur selten deuten Intensitätsmaxima in 0kl mit k + l = 2n + 1 auf die Anwesenheit von $La_{14}(C_2)_7Cl_9$ -Lamellen mit der Variante, 3_+ , 3_- , 4_+ , 4_- hin. Für die neue Variante konnten Präzessionsaufnahmen ohne signifikante diffuse Anteile erhalten werden, die hervorragend in Simulationen reproduziert werden, vgl. Abb. 7b und 7d. Für die Simulationen wurde die neue Strukturvariante in der Metrik von $La_{14}(C_2)_7Cl_9$ (II) aufgestellt. Bezüglich



Abbildung 6 a) Hochaufgelöste Abbildung längs [100] einer Verwachsung von (010)-Lamellen mit Translationsperioden von $La_6(C_2)_3Cl_4$ (links) und $La_8(C_2)_4Cl_5$.

b) Hochaufgelöste Abbildung eines Kristalldefekts, Orientierung wie in a), vgl. Text. Beide Abbildungen wurden an einer Probe $La_8(C_2)_4Cl_5$ aufgenommen.

dieser Metrik besitzt nur die Struktur mit Sequenz $3_+, 4_-, 3_+, 4_-$ eine *A*-Zentrierung, so dass in den Präzessionsaufnahmen die integrale Auslöschung 0kl mit k + l = 2n + 1 erfüllt sein muss, wie auch die simulierten Präzessionsaufnahmen in Abb. 7c und 7d verdeutlichen. Simulierte hochaufgelöste Abbildungen beider Varianten unterscheiden sich dagegen kaum, vgl. Abb. 8b und 8c, jeweils links. Bei genauer Betrachtung ist zu erkennen, dass nur in Abb. 8b (links) eine Zentrierung vorliegt. Die Realraumabbildung zeigt diese Details kaum. Allerdings kann über das Vorliegen bzw. Fehlen der Zentrierung anhand der Fouriertransformierten von kreisförmigen und größeren Ausschnitten der Abbildungen entschieden werden, vgl. Abb. 8 (jeweils rechts), da nur beim Vorliegen einer Zentrierung die Maxima 0kl mit k + l = 2n + 1 systematisch ausgelöscht

sind. Dies ist für die Fouriertransformierten in Abb. 8a und 8b (jeweils rechts) der Fall, was die Zuordnung der hochaufgelösten Abbildung zur neuen Strukturvariante erhärtet.



Abbildung 7 a) und b) Präzessionsaufnahmen längs [100] unterschiedlicher Kristalle der Probe $La_{14}(C_2)_7Cl_9$,

c) und d) Simulierte Präzessionsaufnahmen ([100], t = 10 nm) auf Basis von La₁₄(C₂)₇Cl₉ mit Sequenzen3₊, 3₋, 4₊, 4₋ (Variante II) bzw. 3₊, 4₋, 3₊, 4₋ (I).



Abbildung 8 a) und b) Jeweils links: hochaufgelöste Abbildung und Simulation längs [100] ($\Delta f = 0 \text{ nm}$, t = 11.7 nm) von La₁₄(C₂)₇Cl₉ mit Sequenz 3₊, 4₋, 3₊, 4₋, jeweils rechts: Fourier-transformierte eines kreisförmigen und größeren Ausschnittes der Abbildungen links.

c) Links: simulierte hochaufgelöste Abbildung für die Sequenz 3_+ , 3_- , 4_+ , 4_- ($\Delta f = 0$ nm, t = 11.7 nm), rechts: Fouriertransformierte eines kreisförmigen und größeren Ausschnittes.

IV Zusammenfassung und Ausblick

Die Verbindungen La₆(C₂)₃Cl₄, La₈(C₂)₄Cl₅, La₁₄(C₂)₇Cl₉, La20(C2)10Cl13 und La22(C2)11Cl14 und La36(C2)18Cl23 folgen einem einheitlichen Aufbauprinzip. In ihren Strukturen liegen zu Ketten verknüpfte $La_6(C_2)$ -Oktaeder vor. Jeweils drei und vier Ketten bilden Bänder, die mit den relativen Häufigkeiten m und n auftreten und in den Strukturen zu gewellten Schichten zusammengefügt sind. Die oben aufgeführten Verbindungen repräsentieren die Spezialfälle m, n =1, 0; 0, 1; 2, 2; \cdots Für vorgegebene Werte von m und n können Variationen in der Aufeinanderfolge von 3-er- und 4-er-Bändern auftreten, wie dies am Beispiel von $La_{14}(C_2)_7Cl_9$ (m = n = 2) deutlich wird und sich in den Ergebnissen der Elektronenmikroskopie manifestiert. Damit ergibt sich die Frage nach der Art und Zahl unterscheidbarer Ordnungsvarianten für m + n = k, wobei 3-er- und 4er-Bänder (im Folgenden X und Y) direkt oder im Wechsel aufeinander folgen können. Die einschränkende Bedingung ist die Aufeinanderfolge mit wechselnder Neigung (+ -), die die Wellung der resultierenden Schichten ergibt. Prinzipiell sind $j = \sum_{i} m_x 2^k$ Kombinationen möglich, deren Zahl sich jedoch aufgrund der Randbedingungen bezüglich

Zahl sich jedoch aufgrund der Randbedingungen bezuglich Neigung der Bänder, besonderer Symmetrie und Ununterscheidbarkeit von Plätzen erheblich reduziert.

Die Abzählung lässt sich anschaulich in zyklischen Diagrammen durchführen, d. h. in Polygonen mit jeweils kKanten und alternierender Schattierung aufeinander folgender Sektoren. Die Betrachtung wurde für $2 \le k \le 10$ vorgenommen; das Ergebnis ist für k = 6 exemplarisch in Abbildung 9 gezeigt (restliche Darstellungen s. Suppl.). Zunächst konnten alle Varianten für ungerades k ausgeschlossen werden, da + und – stets alternieren sollen. Die jeweiligen Varianten für gerades k ergaben sich vollständig, indem



Abbildung 9 Varianten von Schichten zweier verschiedener Bänder X und Y mit der Repetitionseinheit k = 6, dargestellt durch zyklische Diagramme mit entsprechendem Zahlencode für die Abfolgen von X und Y. Die weißen und grau schattierten Sektoren deuten den Neigungswechsel in den Abfolgen der Bänder X und Y an.



Abbildung 10 Baumdiagramm für Schichten aus k = 2, 4, 6, 8, 10 Bändern X und Y dargestellt durch den Zahlencode für die Abfolgen von X (grün) und Y (rot), siehe auch Supplement Abbildungen S1–S3. Identische Varianten innerhalb einer Gruppe k mit kleinerem k-Wert sind in Klammern angegeben.

für ein gegebenes X/Y-Verhältnis die zusammenhängende Reihe von X zunehmend von Y durchbrochen und die Varianten nach der Zahl zusammenhängender X sortiert wurden. Abbildung 10 zeigt das erhaltene Baumdiagramm für die möglichen Ordnungsvarianten. Einige davon sind in Klammern gesetzt; sie entsprechen identischen für kleinere

Werte von k. Obwohl auf diese Weise zahlreiche der $\sum m_x$

 2^k -Varianten entfallen, wird deutlich, dass dennoch die Zahl mit steigendem k außerordentlich anwächst. Für $2 \le k \le 10$ gibt es insgesamt 110 unterschiedliche Varianten, sodass die in der vorliegenden Arbeit charakterisierten Verbindungen nur einen winzigen Ausschnitt darstellen.

Wir danken Claudia Kamella für die Probenpräparation und die Hilfe bei den Abbildungen, Eva Brücher für die magnetischen Messungen, Gisela Siegle für die elektrischen Messungen, Viola Duppel für die HRTEM Untersuchungen, Roland Eger für die Probenpräparation.

Literatur

 A. Simon, Hj. Mattausch, G. L. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, Vol. 15, K. A. Gscheidner, Jr. and L. Eyring, (eds), Elsevier Science Publ., Amsterdam-London-New York-Tokyo, 1991, p. 191.

- [2] J. Corbett, J. Chem. Sc., Dalton Trans. 1996, 575.
- [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] G. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 2007, 633, 2537.
- [6] S. Uhrlandt, G. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 1994, 620, 1872.
- [7] Hj. Mattausch, C. Hoch, A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. 2005, 631, 1423.
- [8] Hj. Mattausch, C. Hoch, A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. 2008, im Druck.
- [9] H. M. Artelt, Th. Schleid, G. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 1992, 618, 18.
- [10] E. Warkentin, R. Masse, A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. 1982, 491, 323.
- [11] Hj. Mattausch, E. Warkentin, O. Oeckler, A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. 2000, 626, 2117.
- [12] L. Kienle, Hj. Mattausch, A. Simon, Angew. Chem. 2006, 118, 8204; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2006, 45, 8036.
- [13] Hj. Mattausch, A. Simon, L. Kienle, C. Hoch, C. Zheng, R. K. Kremer, Z. Anorg. Allg. Chem. 2006, 632, 1661.
- [14] Hj. Mattausch, C. Hoch, C. Zheng, A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. 2007, 633, 239.
- [15] G. Meyer, P. Ax, Mater. Res. Bull. 1982, 17, 1447.
- [16] K. Ahn, B. J. Gibson, R. K. Kremer, Hj. Mattausch, A. Stolovits, A. Simon, J. Phys. Chem. B 1999, 103, 5446.
- [17] A. Simon, J. Appl. Crystallogr. 1970, 3, 11.
- [18] P. O. Jeitschko, A. Simon, R. Ramlau, Hj. Mattausch, Europ. Microsc. Anal. 1997, 2, 21.
- [19] P. A. Stadelmann, Ultramicroscopy 1987, 21, 131.

- [20] Empas 1.0, AnaliTEX, Stockholm, Sweden 2002-2007.
- [21] L. J. van der Pauw, Philips Res. Rev. 1958, 13, 1.
- [22] I. D. Brown, *Structure and Bonding in Crystals*, Vol II, M. OπKeefe, A. Navrosky, (eds.), Academic Press, New York, 1981, 1.
- [23] H. D. Flack, Acta Crystallogr. 1983, A39, 876-881.
- [24] A. L. Spek, Acta Crystallogr., Sec. A: Found. Crystallogr. 1990, 46, C34.
- [25] R. Vincent, P. A. Midgley, Ultramicroscopy 1994, 53, 271; b) J. Gjonnes, V. Hansen, A. Krerneland, 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; e) C. Own PhD thesis, Northwestern University Evanston Illinois December 2005.
- [26] L. Kienle, S. Nicolopoulos, A. Simon et al., unveröffentlicht.
- [27] U. Schwanitz-Schüller, A. Simon, Z. Naturforsch. 1985, B40, 710.
- [28] A. Simon, A. Yoshiasa, M. Bäcker, R. W. Henn, C. Felser, R. K. Kremer, Hj. Mattausch, Z. Anorg. Allg. Chem. 1996, 622, 123.
- [29] S.-J. Hwu, J. D. Corbett, J. Solid State Chem. 1986, 64, 331.

- [30] K. Ahn, R. K. Kremer, Hj. Mattausch, A. Simon, J. Alloys and Compounds 2000, 303–304, 257.
- [31] T. Schleid, G. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 1987, 552, 90.
- [32] C. Bauhofer, Hj. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer, A. Simon, J. Less-Common Met. 1990, 167, 65.
- [33] T. Schleid, G. Meyer, Z. Kristallogr. 1994, 209, 371.
- [34] Hj. Mattausch, R. K. Kremer, A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. 1995, 621, 1001.
- [35] Hj. Mattausch, A. Simon, Z. Kristallogr. NCS 1995, 210, 63.
- [36] A. Simon, C. Schwarz, W. Bauhofer, J. Less-Common Met. 1988, 137, 343.
- [37] C. Bauhofer, Hj. Mattausch, R. K. Kremer, A. Simon, J. Less-Common Met. 1995, 621, 1501.
- [38] XRED32 1.26, X-SHAPE 2.05 Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt 2004.
- [39] G. M. Sheldrick, SADABS, Bruker AXS.
- [40] G. M. Sheldrick: SHELXS, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen 1997.
- [41] G. M. Sheldrick: SHELXL, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen 1997.
- [42] E. Dowty, ATOMS for Windows, Version 6.2, Shape Software, Kingsport, 2005.