

# Seltenerdethenidhalogenide Ln2n+6(C2)n+4X2n+2: Darstellung, Struktur, Verwachsung und Verzwilligung

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

Simon

## ▶ To cite this version:

Hansjürgen Mattausch, Lorenz Kienle, Viola Duppel, Constantin Hoch, Arndt Simon. Seltenerdethenidhalogenide Ln2n+6(C2)n+4X2n+2: Darstellung, Struktur, Verwachsung und Verzwilligung. Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2009, 635 (11), pp.1527. 10.1002/zaac.200900289. hal-00508910

# HAL Id: hal-00508910 https://hal.science/hal-00508910

Submitted on 7 Aug 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie

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

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



Darstellung, Struktur, Verwachsung und Verzwilligung.

Hansjürgen Mattausch<sup>a,\*</sup>, L. Kienle<sup>b</sup>, V. Duppel<sup>a</sup>, Constantin Hoch<sup>a</sup>, und Arndt Simon<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Stuttgart, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung

<sup>b</sup> Kiel, Institut für Materialwissenschaften, Technische Fakultät, Christian-Albrechts-Universität

Kiel

Bei der Redaktion eingegangen am:

Professor Heinrich Oppermann zum 75. Geburtstag gewidmet

Dr. Hj. Mattausch,

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

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

## Preparation, Crystal Structure, Intergrowth and Twinning.

### Abstract

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

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

The structure of  $Ln_{10}(C_2)_6X_6$  is composed of Ln octahedra centered by (C<sub>2</sub>) groups, which are connected via common edges to form sheets which are further connected perpendicularly by chains of Ln triple octahedra to form tunnels, which contain the *X* atoms coordinating the triangular faces of the Ln octahedra.

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

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

## Einleitung

In den Kristallstrukturen reduzierter Seltenerdhalogenide ( $Ln/X \le 2$ ) liegen isolierte und kondensierte Ln-Cluster vor [1-4]. Deren Zentren (Z) sind überwiegend durch Nichtmetallatome, wie H, C, B [5], Si [6], aber auch durch Metallatome Al [7], Ga [8], Ge [9] sowie Übergangsmetallatome Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Os [10], Au [11] besetzt. Zweidimensionale Kondensation der Cluster in all-*trans*-Verknüpfung führt zu planaren und gewellten, *trans-cis*-Verknüpfung zu gewinkelten Ln-Doppelschichten. Mit Z = C sind Methanide ( $C^{4-}$ ), wie in La<sub>2</sub>CCl [12], oder Ethenide ( $C_2^{4-}$ ) in  $Y_2(C_2)Br_2$  [13] und den Wellenstrukturen von La<sub>6</sub>( $C_2$ )<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub> [14] bis La<sub>36</sub>( $C_2$ )<sub>18</sub>Cl<sub>23</sub> [15], sowie in gewinkelter Anordnung bei Gd<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>C<sub>3</sub> [16] und Gd<sub>4</sub>C<sub>2</sub>X<sub>3</sub> [17] bekannt. Die Halogenatome befinden sich zwischen den  $Ln_6Z$ -Oktaederschichten. Für Ln/X = 2trennt eine Schicht aus X-Atomen die Ln-Z-Ln-Schichtpakete, für Ln/X = 1 sind es Doppelschichten. Zwischen diesen Grenzzusammensetzungen liegt gemischte Verknüpfung über ein bzw. zwei Halogenatome vor.

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

## **Experimentelles**

### 

## Ausgangsstoffe und Präparation

Als Ausgangsstoffe wurden sublimiertes *Ln*-Metall, (99.99 %; Fa. Alfa - A. Johnson Matthey Company), Graphitpulver (reinst; Fa. Aldrich) und  $LnX_3$  verwendet. Die zu ca. 0.5 mm großen Körnern zerkleinerten Metalle, LaBr<sub>3</sub> bzw. GdCl<sub>3</sub> (aus den Sesquioxiden  $Ln_2O_3$  nach der Ammoniumhalogenidmethode [18]) oder CeBr<sub>3</sub> (aus Ce-Metall und HBr [19, 20] dargestellt und in Ta-Gefäßen destilliert [21]) und Graphitpulver (im Hochvakuum bei 1075 °C (24 h) ausgeheizt) wurden unter Argon in Schlenk-Gefäßen aufbewahrt und im Handschuhkasten (Fa. M. Braun) unter Ar gehandhabt.

Die Reaktion erfolgte in Tantalampullen, die unter Argon gasdicht zugeschweißt und zum Schutz gegen Oxidation in Kieselglas eingeschmolzen wurden. Einkristalle von  $La_{10}(C_2)_6Br_6$  wurden durch mehrtägiges Tempern von 760 mg LaBr<sub>3</sub>, 560 mg La und 72 mg C (Molverhältnis 2:4:6) bei 1040 °C (Anteil ca. 20 %),  $Ce_{10}(C_2)_6Br_6$  von 760 mg CeBr<sub>3</sub>, 560 mg La und 70 mg C (Molverhältnis 2:4:6) 1200 °C (Anteil ca. 80 %) und Gd<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> von 527 mg GdCl<sub>3</sub>, 1258 mg Gd und 144 mg C (Molverhältnis 2:8:12) 1170 °C (röntgenrein) erhalten.  $Pr_{10}(C_2)_6Br_6$  entstand als mikrokristallines Pulver beim Erhitzen von 381 mg PrBr<sub>3</sub>, 564 mg Pr und 72 mg C (Molverhältnis 2:8:12) bei 1140 °C (Anteil ca. 20 %).

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

## Röntgendiffraktometrie

Röntgenpulverdiagramme wurden in modifizierter Guinier-Anordnung [22] (Detektion mit Imaging plates, Fuji BAS-5000) sowie mit einem Stoe STADI P-Pulverdiffraktometer mit CuKα1-Strahlung (Silicium als Standard) gemessen. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten

#### ZAAC

a = 22.360(10) Å, b = 3.895(2) Å, c = 16.269(8) Å und  $\beta = 123.44(3)^{\circ}$  von  $Pr_{10}(C_2)_6Br_6$  wurden 25 eindeutig indizierbare Reflexe verwendet.

Einkristalle wurden unter getrocknetem Petroleum ausgesucht, unter Argon in Glaskapillaren eingeschmolzen und mittels Precession-Aufnahmen auf ihre Qualität überprüft. Intensitätsdaten wurden auf einem Diffraktometer mit Flächendetektor (Stoe IPDS II, MoKa-Strahlung) gesammelt. Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturverfeinerung finden sich in Tabelle 1, in den Tabellen 2 bis 4 sind die verfeinerten Atomkoordinaten, anisotrope Auslenkungsparameter zusammengefasst. und die wichtigsten Abstände Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49)7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-420616 (La<sub>10</sub>( $C_2$ )<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>), CSD-420617 (Ce<sub>10</sub>( $C_2$ )<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>) und CSD-(Gd<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>) angefordert werden.

## HRTEM-Untersuchungen

HRTEM-Untersuchungen von Proben der Bruttozusammensetzungen  $La_{10}(C_2)_6Br_6$ und Gd<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> wurden mit einem Elektronenmikroskop Philips CM30 ST durchgeführt (300 kV, LaB<sub>6</sub>-Kathode,  $C_8 = 1.15$  mm). Die Kristalle wurden hierzu unter trockenem Argon zerdrückt und auf einem C-Cu-Netz mittels einer speziellen Apparatur [23] in das Mikroskop eingeschleust. Bei allen Untersuchungen wurde ein analytischer Doppelkipphalter (Fa. Gatan, maximale Verkippung 25°) verwendet. Für die Feinbereichsbeugung wurde eine Blende gewählt, welche die Elektronenbeugung auf einen ausgewählten kreisförmigen Bereich (Durchmesser 250 nm) der Kristallite hochaufgelösten eingrenzt. Sämtliche Abbildungen wurden nach der Fouriertransformation mittels einer geeigneten Maske gefiltert (Software: Digital Micrograph 3.6.1, Gatan). Zur Simulation der hochaufgelösten Abbildungen (multislice Verfahren, Fokusunschärfe: 70 Å, Halbwinkel der Strahldivergenz: 1.2 mrad) stand das EMS-Programmpaket zur Verfügung [24]. Sämtliche Simulationsrechnungen basieren auf den Atomparametern der

> Wilev-VCH

Röntgeneinkristallstrukturanalyse. Im Falle von  $La_8(C_2)_5Br_4$  wurden die Atomparameter von  $La_8(C_2)_5Cl_4$  [14] verwendet, während die Gitterparameter durch Elektronenbeugung bestimmt wurden. EDX-Analysen wurden mit einem SiLi-Detektor (Noran System 7) durchgeführt. Für die Präzessions-Elektronenbeugung [25] kam eine elektronische Strahlablenkung (Spinning Star, NanoMEGAS, Präzessionswinkel: 3°) zum Einsatz.

## Elektrischer Widerstand

Der elektrische Widerstand von La<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Br<sub>6</sub> wurde an einer aus polykristallinem Material gepressten Tablette von ca. 200 mg Substanz (Durchmesser 6 mm, Dicke 1.2 mm) im Temperaturintervall 1.8 K  $\leq$  T  $\leq$  300 K in einem PPMS (*Quantum Design*) gemessen. Die Probe zeigt einen nahezu temperaturunabhängigen Widerstand (Abb. 1).

## **Ergebnisse und Diskussion**

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

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

Die Daten der Kristallstrukturverfeinerungen für  $Ln_{10}(C_2)_6X_6$  sind in Tabelle 1 zusammen gefasst. Die hohen Restelektronendichten ( $\leq 22.6 \text{ e/Å}^3$ ) sind auffällig. In den Abbildungen 3 (La<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>) und 4 (Gd<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>) sind die in Differenzfouriersynthesen zusätzlich gefundenen Elektronendichtemaxima graphisch hervorgehoben. Beide Abbildungen zeigen die Strukturen in Projektionen längs [010] und sind mit Abbildung 2 zu vergleichen. Bei  $Ln_{10}(C_2)_6Br_6$  (Ln = La, Ce) wird generell zusätzliche Elektronendichte in den Zentren der Ln-Oktaeder und in den Oktaederlücken der Br-Atome sowie in der Nähe der Ln(5)-Atome gefunden (vgl. Abb. 3). Dagegen wird bei Gd<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> zusätzliche Dichte um nahezu alle Gd- und Cl-Atome und in den Lücken der Cl-Oktaeder beobachtet (vgl. Abb. 4).

Die zusätzlich gefundenen Elektronendichtemaxima für  $La_{10}(C_2)_6Br_6$  lassen sich im Groben zwanglos durch Verwachsung zweier Kristalle längs [010] mit einer Drehung bzw. Spiegelung verstehen. Einzelheiten bleiben jedoch unklar. Die Natur dieser Fehlordnung wird im ganzen Umfang bei der Untersuchung der Realstrukturen der Verbindungen  $La_{10}(C_2)_6Br_6$  und  $Gd_{10}(C_2)_6Cl_6$  im Elektronenmikroskop sichtbar.

### *HRTEM-Untersuchungen zur Realstruktur von* $Ln_{10}(C_2)_6X_6$

Kristallite von Proben der Bruttozusammensetungen  $Gd_{10}(C_2)_6Cl_6$  und  $La_{10}(C_2)_6Br_6$  zeigen ausgeprägte Abweichungen von einer periodischen Idealstruktur. Da sich die beobachteten Phänomene beider Proben prinzipiell nicht unterscheiden, wird im Folgenden eine zusammenfassende Beschreibung gegeben.

Sämtliche Kristallite besitzen eine lamellare Domänenstruktur, die durch Verkippungsexperimente innerhalb der experimentellen Grenzen verifiziert werden konnte. In den einzelnen Lamellen können die charakteristischen Strukturmotive der Idealstrukturen (vgl. Röntgenanalyse) eindeutig identifiziert werden. Die simulierte Abbildung und die überlagerte Strukturprojektion in Abb. 5a erlaubt die Zuordnung der Kontraste zu den spezifischen Strukturmerkmalen des Gd<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>-Typs längs der Zonenachse [010]. Besonders auffällig sind dabei Gruppen aus sechs hellen Punkten, welche unter den gegebenen Bedingungen (Fokus, Probendicke t, etc.) mit den Cl-Atomen korrelieren. Die hervorragende Übereinstimmung zwischen Experiment und eingefügter Simulation (Abb. 5b) unterstreicht die Zuordnung dieser Domäne zum  $Gd_{10}(C_2)_6Cl_6$ -Typ, vgl. auch Abbildungen bei stärkerer Defokussierung. Bei ausreichenden Abmessungen der einzelnen Domänen konnten Feinbereichs- (SAED) und Präzessionselektronenbeugungs- (PED) Diagramme aufgenommen werden. Als besonders wertvoll erweist sich hier die PED, da mit dieser Methode selbst bei relativ dicken Proben guasi-kinematische Intensitäten aufgenommen werden können. Dies unterstreicht die Gegenüberstellung von PED-Diagrammen und berechneten Beugungsdiagrammen für vier unterschiedliche Zonenachsenorientierungen in Abb. 5c. Die Experimente zeigen die nach der kinematischen Näherung zu erwartende Differenzierung der Reflexintensitäten, welche in dieser Ausprägung in den konventionellen SAED-Diagrammen nicht beobachtet wird. Domänen des Strukturtyps von La<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub> werden in beiden Proben gefunden,

Page 9 of 33

#### ZAAC

allerdings mit größerer Häufigkeit für die Probe mit der Bruttozusammensetzung La<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>. Die simulierte Abbildung zeigt nun vier anstelle der sechs hellen Punkte, vgl. Abb. 5a und 6a, wenn für die Simulationen jeweils ähnliche Parameter vorgegeben werden. Dies beruht auf den längs [010] deutlich zu Tage tretenden Unterschieden der charakteristischen Strukturmerkmale, z. B. dem Auftreten von sechs  $(Gd_{10}(C_2)_6Cl_6-Typ, Abb. 5a)$ , bzw. vier Säulen von Halogenatomen  $(La_8(C_2)_5Cl_4$ -Typ, Abb. 6a), welche parallel [010] verlaufen. Ähnlich wie bei  $Gd_{10}(C_2)_6Cl_6$  ergibt sich für die Domänen La<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Br<sub>4</sub> eine überzeugende Übereinstimmung zwischen den Experimenten und den simulierten Abbildungen bei zunehmender Defokussierung (Abb. 6b). Außerdem verweisen die Gitterparameter und Reflexintensitäten der PED-Diagramme (Abb. 6c) auf La8(C2)5Br4. Für die nachfolgende Diskussion soll ein weiteres spezifisches Merkmal der Hochauflösungskontraste verdeutlicht werden. Im Scherzerfokus ( $\Delta f \sim -55$  nm) treten je nach Strukturtyp einzelne helle Punkte (vgl. Abb. 6b, unten) bzw. helle Doppelpunkte (vgl. Abb. 5b, Mitte) mit hoher Intensität auf, vgl. ovale Markierungen. In ausreichend dünnen Proben und unter Voraussetzung eines schwachen Phasenobjekts können die Kontraste auf der Basis des projizierten Kristallpotentials interpretiert werden. Die hellen Kontraste entsprechen dabei niedrigen Beträgen des Potentials, z. B. den längs der Projektionsachse überlagerten Lücken der Struktur. In den vorliegenden Fällen korrelieren die hellen Punkte mit den Lücken, welche von den Halogenatomen umschlossen werden. Damit ist nachvollziehbar, dass sich für den Gd<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>-Typ zwei Punkte ergeben müssen, da hier zwei Lücken von sechs Halogenatomen umgeben sind, bzw. ein Punkt für den  $La_8(C_2)_5Br_4$ -Typ, da hier vier Halogenatome eine Lücke umschließen.

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

der reziproken Gitter der Komponenten, was auf die Anwesenheit breiterer Lamellen im durchstrahlten Kristallbereich schließen lässt. Dies wird auch durch HRTEM bestätigt, allerdings findet sich hier auch der besonders interessante Fall einer interlamellaren Verwachsung, vgl. Abb. 7b. Die Abbildung wurde nahe Scherzerfokus aufgenommen, vgl. Diskussion oben. Wie für eine chemische Verwachsung von  $Gd_{10}(C_2)_6Cl_6$ -Typ und  $Gd_8(C_2)_5Cl_4$  zu erwarten, bilden sich (001)-Lamellen mit jeweils hellen Einzel- bzw. Doppelpunkten, vgl. auch exemplarische Markierungen. Die Verwachsung erscheint im Rahmen des Auflösungsvermögens des Elektronenmikroskops vollkommen kongruent, so dass die beiden lamellaren Komponenten der Realkristalle als Bausteine eines Strukturbaukastens interpretiert werden können. Im Falle der interlamellaren Verwachsungen erhält man in den Beugungsdiagrammen und den Fouriertransformierten hochaufgelöster Abbildungen diffuse Streifen 001.

Das Baukastensystem wird durch eine weitere Möglichkeit einer kongruenten Verwachsung erweitert. Es handelt sich um eine polysynthetische Verzwillingung, welche für beide Strukturtypen nach ähnlichen Zwillingsgesetzen erfolgt. Bei der Verzwillingung bilden sich (100)bzw. (-301)-Lamellen (für den  $Gd_{10}(C_2)_6Cl_6$ -Typ, vgl. auch supporting material 2, bzw.  $Gd_8(C_2)_5Cl_4$ -Typ), welche ohne erkennbare Fehlpassung verknüpft sind. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 8a rautenförmige Bausteine mit systematischer Orientierung gemäß der Verzwillingung gezeigt. Ihre Anordnung in der verzwillingten Realstruktur (Abb. 8b) ist durch die in Abb. 8a gezeigten Symbole verdeutlicht. Innerhalb des gewählten Bildausschnittes sind mehrere Zwillingslamellen zu erkennen (vgl. Pfeile und Markierungen am linken und rechten Bildrand), auch Zwillingslamellen mit geringster Dicke, entsprechend einer einzigen Reihe von Bausteinen.

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

Page 11 of 33

#### ZAAC

hochaufgelöster Abbildungen zwei unabhängige Scharen diffuser Streifen, so dass ein diffuses Rautenmuster entsteht, welches die Hauptstrukturreflexe der gerade vorliegenden Hauptkomponente schneidet, vgl. Abb. 8c.

Nachdem sich die Bausteine im Falle der chemischen Verwachsung trotz ihrer unterschiedlichen Abmessungen als kompatibel erwiesen haben, stellt sich nun die Frage, ob weitere Variationen durch HRTEM nachgewiesen werden können. Man könnte sich z. B. Verbindungen  $Ln_{2n+8}(C_2)_{n+5}X_{2n+4}$  mit n > 2 vorstellen, in welchen der Halogenkern des rautenförmigen Bausteins um 2n weitere Halogenatome verlängert wird. Ein ähnliches Szenario fand sich in jüngerer Zeit bei phasoidartig verwachsenen Seltenerdmetallcarbiden [27, 28] und einigen Carbidnitriden [29]. Tatsächlich beobachteten wir in wenigen Kristalliten mit chemischer Verwachsung auch Hinweise auf längere Bausteine, die allerdings stets nur in Form einzelner breiter Lamellen parallel zu den (001) Ebenen des Gd<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>-Typ auftreten. Die Dicke der Lamellen kann aus den HRTEM-Abbildungen abgeschätzt werden, so dass überprüft werden kann, welcher Strukturbaustein vorliegt. In Abb. 9 (Probe  $Gd_{10}(C_2)_6Cl_6$ ) wurden hierzu die Abstände der Mittelpunkte benachbarter Lamellen ausgemessen. Für Lamellen analog denen von Gd<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> (zwei helle Punkte im Scherzerfokus, vgl. oben) ergibt sich erwartungsgemäß ein Abstand von ca. 13.3 Å, wie das oben beigefügte Linienprofil verdeutlicht. Ebenfalls ist zu sehen, dass eine breitere Lamelle, mit einem Abstand von ca. 16.5 Å zum Mittelpunkt der benachbarten Lamellen vorliegt. Dieser Wert korreliert mit dem erwarteten Wert für die äquivalente, jedoch hypothetische Struktur einer Verbindung Gd<sub>12</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>8</sub>. Weiterhin sind in der breiten Lamelle drei helle Punkte im Scherzerfokus zu erkennen (vgl. auch das Linienprofil), wie dies für einen Kern des rautenförmigen Bausteins aus acht Halogenatomen zu erwarten ist.

## Zusammenfassung

Mit La<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>, Ce<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Br<sub>6</sub> und Gd<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> wurden drei Verbindungen der Reihe  $Ln_{2n+6}(C_2)_{n+4}X_{2n+2}$  dargestellt und röntgenographisch und mittels HRTEM charakterisiert. Zusätzlich konnten die Phasen La<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Br<sub>4</sub>, Gd<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub> und Gd<sub>12</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>8</sub> bei HRTEM-Untersuchungen nachgewiesen werden. Neben Verbindungen der Reihe  $Ln_{2n+6}(C_2)_{n+4}X_{2n+2}$  mit n = 1, 2, 3, ist eine Reihe  $Ln_{2n+8}(C_2)_{n+5}X_{2n+4}$  vorstellbar. Weitere Untersuchungen an Proben mit systematischen Variationen der Syntheseparameter müssen zeigen, ob derartige Ausschnitte aus unbekannten Strukturen nicht nur als singuläres, sondern als wesentliches Merkmal einer fehlgeordneten Realstruktur erhalten werden können.

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

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

### ZAAC

## Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für La<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>, Ce<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Br<sub>6</sub> und Gd<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>.

Summenformel	$La_{10}(C_2)_6Br_6$	$Ce_{10}(C_2)_6Br_6$	$Gd_{10}(C_2)_6Cl_6$
Molmasse [g/mol]	2012.68	2024.78	1929.32
Farbe, Form	bronze, Vielflächner	bronze, Vielflächner	bronze, Prisma
Temperatur [K]		293(2)	
Wellenlänge [Å]		0.71073 (MoKa)	
Kristallsystem		monoklin	
Raumgruppe		<i>C</i> 2/ <i>m</i> (Nr. 12)	
Zelldimensionen [Å, °]	a = 22.809(5),	a = 22.483(5),	a = 21.507(4),
	b = 3.9855(8),	<i>b</i> = 3.9253(8),	b = 3.7193(7),
	c = 16.599(3),	c = 16.375(3),	c = 15.331(3),
	$\beta = 123.32(3)$	$\beta = 123.15(3)$	$\beta = 123.34(3)$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1260.9(4)	1209.9(4)	1024.5(3)
Formeleinheiten pro Zelle		2	
Berechnete Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	5.301	5.558	6.254
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	26.035	28.289	32.642
F(000)	1704	1724	1628
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	$0.2\times0.08\times0.08$	$0.08\times0.06\times0.02$	$0.26 \times 0.10 \times 0.06$
Diffraktometer	]	IPDS II (Stoe, Darmstad	lt)
Gemessener $\theta$ -Bereich [°]	$2.14 \le \theta \le 29.00$	$1.49 \le \theta \le 23.04$	$2.27 \le \theta \le 31.86$
Indexbereich	$-31 \le h \le 31,$	$-23 \le h \le 25$ ,	$-31 \le h \le 31,$
	$-5 \le k \le 5,$	$-4 \le k \le 4,$	$-5 \le k \le 5,$
	$-22 \le l \le 22$	$-18 \le l \le 18$	$-22 \le l \le 22$
Anzahl d. gemessenen Reflexe	5888	3378	6078
Anzahl d. unabhängigen Reflexe	1864	1061	1992
Absorptionskorrektur	numerisch [32]	numerisch [32]	semiempirisch [33]
Max., min. Transmission	0.1922, 0.0556	0.2891, 0.1872	0.968, 0.169
Strukturlösung		Direkte Methoden [34	·]
Verfeinerung	––– Vollma	trix-Least-Squares für I	<sup>5<sup>2</sup></sup> [35]
Daten / Parameter	1864 / 67	1061 / 67	1992 / 67
Goodness-of-Fit für $F^2$	1.035	1.302	1.484
<i>R</i> -Werte $[I \leq 2\sigma(I)]$	R1 = 0.054,	R1 = 0.089,	R1 = 0.080,
	wR2 = 0.118	wR2 = 0.228	wR2 = 0.204
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.064,	R1 = 0.095,	R1 = 0.089,
	wR2 = 0.123	wR2 = 0.232	wR2 = 0.208
Größtes Maximum / Minimum [e $Å^{-3}$ ]	12.58 / -3.31	22.60 / -3.51	21.46 / -9.83

Tabelle 2. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter  $[Å^2 \times 10^3]$  für La<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>,  $Ce_{10}(C_2)_6Br_6$  und  $Gd_{10}(C_2)_6Cl_6$ . Alle Atome besetzen die Position mit Wyckoff-Nr. 4*i* (*x*,0,*z*).  $U_{eq}$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ii}$ -Tensors; in Klammern Standardabweichungen der letzten Stelle.

	$La_{10}(C_2)_6B$	r <sub>6</sub>		$Ce_{10}(C_2)_6E$	Br <sub>6</sub>		$Gd_{10}(C_2)_6C$	l <sub>6</sub>	
Atom	x/a	z/c	$U_{ m eq}$	x/a	z/c	$U_{\rm eq}$	x/a	z/c	$U_{ m eq}$
Ln1	.1698(1)	.3800(1)	15(1)	.1699(1)	.3795(1)	13(1)	.1710(1)	.3789(1)	8(1)
Ln2	.8343(1)	.3955(1)	13(1)	.8340(1)	.3957(1)	12(1)	.8350(1)	.3937(1)	9(1)
Ln3	.4984(1)	.3935(1)	12(1)	.4981(1)	.3939(1)	11(1)	.4939(1)	.3865(1)	7(1)
Ln4	.1619(1)	.1420(1)	17(1)	.1624(1)	.1431(2)	16(1)	.1639(1)	.1400(1)	12(1)
Ln5	.4962(1)	.1020(1)	13(1)	.4964(1)	.1019(2)	11(1)	.4934(1)	.1037(1)	10(1)
X1	.3301(1)	.2468(1)	18(1)	.3299(2)	.2466(2)	15(1)	.3294(3)	.2488(4)	13(1)
X2	.6696(1)	.0077(1)	21(1)	.6703(2)	.0075(3)	18(1)	.6697(3)	.0107(5)	16(1)
X3	.9846(1)	.2386(1)	23(1)	.9834(3)	.2381(3)	23(1)	.9731(4)	.2294(5)	19(1)
C1	.631(1)	.467(1)	12(2)	.629(2)	.464(3)	19(9)	.623(1)	.459(2)	9(3)
C2	.630(1)	.229(1)	22(3)	.625(2)	.229(3)	3(1)	.625(1)	.227(2)	9(3)
C3	.036(1)	.032(1)	7(2)	.038(2)	.032(2)	1(6)	.037(1)	.029(2)	15(4)
C4	.308(1)	.487(1)	15(3)	.312(2)	.491(2)	7(7)	.306(1)	.485(2)	12(4)
C5	.687(1)	.270(1)	14(2)	.687(2)	.265(2)	5(7)	.696(1)	.274(2)	12(4)
C6	.965(1)	.476(1)	7(2)	.965(2)	.477(2)	0(6)	.965(1)	.472(2)	18(4)

Tabelle 3. Anisotrope Auslenkungsparameter  $[\mathring{A}^2 \times 10^3]$  für La<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>, Ce<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Br<sub>6</sub> und  $Gd_{10}(C_2)_6Cl_6$ . Der anisotrope Auslenkungsfaktor hat die Form  $exp\{-2\pi^2[U_{11}(ha^*)^2 + ... +$  $2U_{12}hka^*b^*$ ];  $U_{23} = U_{12} = 0$ ; in Klammern Standardabweichungen der letzten Stelle.

La <sub>10</sub> (C <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> Br					$Ce_{10}(C_2)_6Br$					$Gd_{10}(C_2)_6Cl$				
6					6					6				
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{13}$	Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{13}$	Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{13}$
La1	15(1)	13(1)	17(1)	10(1)	Ce1	13(1)	13(1)	16(1)	10(1)	Gd1	11(1)	8(1)	5(1)	5(1)
La2	13(1)	11(1)	16(1)	8(1)	Ce2	10(1)	13(1)	15(1)	8(1)	Gd2	13(1)	8(1)	9(1)	8(1)
La3	13(1)	10(1)	13(1)	6(1)	Ce3	09(1)	9(1)	11(1)	3(1)	Gd3	10(1)	7(1)	3(1)	3(1)
La4	15(1)	14(1)	19(1)	8(1)	Ce4	14(1)	13(1)	18(1)	7(1)	Gd4	19(1)	9(1)	8(1)	6(1)
La5	14(1)	10(1)	14(1)	8(1)	Ce5	11(1)	8(1)	13(1)	5(1)	Gd5	14(1)	9(1)	7(1)	6(1)
Br1	17(1)	20(1)	18(1)	10(1)	Br1	11(2)	22(2)	12(2)	7(2)	Cl1	12(2)	15(2)	11(2)	6(2)
Br2	22(1)	21(1)	25(1)	16(1)	Br2	16(2)	19(2)	21(2)	11(2)	C12	18(2)	16(2)	14(2)	9(2)
Br3	43(1)	12(1)	23(1)	24(1)	Br3	37(2)	16(2)	22(2)	20(2)	C13	30(3)	15(2)	12(2)	11(2)

Tabelle 4. Kürzeste Abstände [Å] für La<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>, Ce<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Br<sub>6</sub> und Gd<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> berechnet mit den Gitterparametern der Einkristallmessung; in Klammern Standardabweichungen der letzten Stelle.

$La_{10}(C_2)_6Br_6$		La5–Br3	3.137(1)	Ce4–Ce5	4.127(3)
La1–La1	3.986(1)	La5–C2	2.57(2)	Ce4–Br1	3.174(4)
La1–La1	4.149(2)	La5–C3	2.70(1)	Ce4–Br2	3.040(3)
La1–La2	3.777(1)	La5–C3	2.77(1)	Ce4–C2	2.80(3)
La1–La2	4.130(1)	C1–C4	1.16(2)	Ce4–C3	2.36(3)
La1–La3	4.500(1)	C2–C5	1.11(2)	Ce4–C5	2.63(2)
La1–La4	4.854(1)	C3–C3	1.36(2)	Ce5–Ce5	3.429(4)
La1–La5	4.568(2)	C6–C6	1.32(2)	Ce5–Ce5	3.925(1)
La1–Br3	3.529(3)			Ce5–Br2	3.148(4)
La1–C1	2.87(1)	$C_{2}$ (C) Br		Ce5–Br3	3.103(3)
La1–C2	2.93(1)	$Ce_{10}(C_2)_6 DI_6$	2.025(1)	Ce5–C2	2.47(5)
La1–C4	2.64(2)	Cel-Cel	5.923(1)	Ce5–C3	2.69(2)
La1–C4	2.80(1)	Cel-Cel	4.100(4)	Ce5–C3	2.72(2)
La1–C5	2.87(1)	Ce1-Ce2	3.730(3)	C1–C4	1.13(5)
La2–La2	3.986(1)	Cel-Ce2	4.039(2)	C2–C5	1.18(6)
La2–La3	4.015(2)	Cel-Ces	4.432(3)	C3–C3	1.44(6)
La2–La3	4.258(1)	Cel-Ce4	5.782(5)	C6–C6	1.34(6)
La2–La4	4.354(2)	Col Pr2	4.309(3) 2.510(5)		
La2–Br1	3.133(1)	Cel-DIS	3.310(3)		
La2–C1	2.80(1)	Cel = Cl	2.03(3)	$\mathrm{Gd}_{10}(\mathrm{C}_2)_6\mathrm{Cl}_6$	
La2–C4	2.77(1)	Ce1-C2	2.07(3)	Gd1–Gd1	3.719(1)
La2–C5	2.81(2)	Ce1-C4	2.07(3)	Gd1–Gd1	3.863(2)
La2–C6	2.52(1)	Ce1-C4	2.74(2)	Gd1–Gd2	3.559(2)
La3–La3	3.498(2)	Cel = Col	2.00(2)	Gd1–Gd2	3.884(1)
La3–La3	3.986(1)	Ce2-Ce2	3.923(1)	Gd1–Gd3	4.296(2)
La3–Br1	3.224(2)	Ce2-Ce3	3.908(3)	Gd1–Gd4	3.581(2)
La3–Br3	3.129(1)	Ce2-Ce3	4.192(2)	Gd1–Gd5	4.259(2)
La3–C1	2.56(1)	Ce2-Ce4	4.269(3)	Gd1–Cl3	3.555(5)
La3–C6	2.72(1)	Ce2-DII	3.093(3)	Gd1–C1	2.73(2)
La3–C6	2.75(1)	Ce2-C1	2.78(3)	Gd1–C2	2.71(2)
La4–La4	3.986(1)	Ce2 - C4	2.73(2) 2.70(3)	Gd1–C4	2.43(2)
La4–La5	3.991(1)	Ce2 = CJ	2.79(3)	Gd1–C4	2.63(2)
La4–La5	4.164(2)	Ce2 = C0	2.47(3) 3.420(4)	Gd1–C5	2.70(2)
La4–Br1	3.228(2)	$Ce_3 - Ce_3$	3.429(4) 3.025(1)	Gd2–Gd2	3.719(1)
La4–Br2	3.067(1)	Ce3 Br1	3.923(1) 3.184(4)	Gd2–Gd3	3.837(2)
La4–C2	2.79(1)	$C_{0}^{2}$ Br <sup>2</sup>	3.104(4)	Gd2–Gd3	4.945(1)
La4–C3	2.42(1)	Ce3 C1	2.009(3)	Gd2–Gd4	4.049(2)
La4–C5	2.73(1)	Ce3-C6	2.50(4) 2.66(2)	Gd2–Cl1	2.848(4)
La5–La5	3.483(2)	Ce3-C6	2.00(2) 2.77(2)	Gd2–C1	2.67(2)
La5–La5	3.986(1)	$Ce^{\Lambda}$	2.72(2) 3.025(1)	Gd2–C4	2.60(2)
La5–Br2	3.170(2)	Cen-Cen	3.925(1) 3.035(3)	Gd2–C5	2.51(2)
			(3, 7, 3, 3, 5)		

1	Gd2–C6	2.37(2)	Gd4–Gd5	3.870(2)	Gd5–C2	2.38(2)
2	Gd3–Gd3	3.345(2)	Gd4-Cl1	2.987(5)	Gd5–C3	2.56(2)
3	Gd3–Gd3	3.719(1)	Gd4-Cl2	2.771(4)	Gd5–C3	2.61(2)
4	Gd3-Cl1	2.960(5)	Gd4–C2	2.68(2)	C1–C4	1.28(3)
5	Gd3-Cl3	3.876(5)	Gd4–C3	2.30(2)	C2–C5	1.28(3)
6	Gd3C1	2.35(2)	Gd4–C5	2.56(2)	C3–C3	1.31(4)
/ 0	Gd3-C6	2.54(2)	Gd5–Gd5	3.244(2)	C6–C6	1.25(5)
0	Gd3-C6	2.62(2)	Gd5–Gd5	3.719(1)		
10	Gd4–Gd4	3.719(1)	Gd5-Cl2	2.935(6)		
11	Gd4–Gd5	3.869(2)	Gd5-C13	2.879(5)		

## Bildunterschriften

## Abbildung 1

Elektrischer Widerstand eines Pulverpresslings von  $La_{10}(C_2)_6Br_6$ , gemessen zwischen Raumtemperatur und 5 K (Aufheizkurve rote, Abkühlkurve blaue Dreiecke).

#### Abbildung 2:

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

## Abbildung 3:

Projektion der Kristallstruktur von  $La_{10}(C_2)_6Br_6$ ; Darstellung wie in Abb. 1. Restelektronendichtemaxima in der Nähe der La-Atome, in Zentren der La- und der Br-Oktaeder sind durch hellblaue Kreise hervorgehoben.

## Abbildung 4:

Projektion der Kristallstruktur von  $Gd_{10}(C_2)_6Cl_6$  Darstellung wie Abb. 1. Die Restelektronendichtemaxima um Gd-, Cl-Atome und in Lücken der Cl-Oktaeder sind durch hellblaue Kreise hervorgehoben.

## Abbildung 5:

HRTEM und Elektronenbeugung (PED) an einzelnen Domänen von Gd<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>. a)

Simulierte hochaufgelöste Abbildung mit überlagerter Strukturprojektion ([010],  $\Delta f = -10$  nm, t = 3.9 nm). b) Fokusserie mit eingefügten simulierten Abbildungen ([010],  $\Delta f$ : siehe Beschriftung, t = 3.9 nm). c) Präzessionsaufnahmen (linke Spalte) und berechnete Diagramme (rechte Spalte, kinematische Näherung; Zonenachsen: siehe Beschriftung).

## Abbildung 6:

HRTEM und Elektronenbeugung (PED) an einzelnen Domänen vom La<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub>-Typ in La<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>. a) Simulierte hochaufgelöste Abbildung mit überlagerter Strukturprojektion ([010],  $\Delta f = 0$  nm, t = 4.0 nm). b) Fokusserie mit eingefügten simulierten Abbildungen ([010], f: siehe Beschriftung, t = 4.0 nm). c) Präzessionsaufnahmen (linke Spalte) und berechnete Diagramme (rechte Spalte, kinematische Näherung; Zonenachsen: siehe Beschriftung).

## Abbildung 7:

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

## Abbildung 8:

a) Polysynthetische Verzwillingung von La<sub>10</sub>( $C_2$ )<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>, Zonenachse [010]. Schema der rautenförmigen Strukturbausteine, b) HRTEM-Abbildung von nanoskopischen Zwillingslamellen. Die Pfeile deuten die Ausrichtung der Zwillingslamellen an, c) Kombination von Verzwillingung und chemischer Verwachsung, HRTEM und

ZAAC

Fouriertransformierte eines größeren Ausschnitts.

Abbildung 9:

Hinweis auf eine breite Lamelle in  $Gd_{10}(C_2)_6Cl_6$ , Zonenachse [010], mit Linienprofil, vgl. Text.

Supporting Material 1:

Unten: HRTEM-Abbildung eines Kristallbereiches mit breiten Lamellen, welche dem  $Gd_8(C_2)_5Cl_4$ - bzw. dem  $Gd_{10}(C_2)_6Cl_6$ -Typ zugeordnet werden können, Zonenachse [010]. Oben: Fouriertransformierte, basierend auf kreisförmigen Bildausschnitten der Komponenten (links und rechts) und der Überlagerung.

Supporting Material 2:

Polysynthetische Verzwillingung von La<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Br<sub>6</sub> mit PED Diagramm, Zonenachse [010].

## Literatur

[1] A. Simon, Hj. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 15, K. A. Gscheidner, Jr. and L. Eyring, (eds.),

Elsevier Science Publ., Amsterdam-London-New York-Tokio, 1991, p. 191

[2] J. D. Corbett, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1996, 12, 556.

[3] G. Meyer, Chem. Rev. 1988, 88, 93.

[4] A. Simon, Hj. Mattausch, M. Ryazanov, R. K. Kremer, Z. Anorg. Allg. Chem. 2006, 632, 919.

[5] Hj. Mattausch, O. Oeckler, A. Simon, Inorg. Chim. Acta 1999, 289, 174.

[6] Hj. Mattausch, A. Simon, Angew. Chem. 1998, 110, 498; Angew. Chem. Int. Ed. Engl.1998, 37, 499.

[7] Hj. Mattausch, O.Oeckler, C. Zheng, A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. 2001, 627, 1523.

[8] C. Zheng, Hj. Mattausch, O. Oeckler, A. Simon, Inorg. Chem. 2003, 42, 3130.

[9] Hj. Mattausch, C. Zheng, M. Ryazanov, A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. 2005, 631, 302.

[10] M. W. Payne, J. D. Corbett, Inorg. Chem. 1990, 29, 2246.

[11] Hj. Mattausch, C. Zheng, L. Kienle, A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. 2004, 630, 2367.

[12] Hj. Mattausch, A. Simon, Z. Kristallogr. NCS 1995, 210, 63.

[13] A. Simon, A. Yoshiasa, M. Baecker, R. W. Henn, C. Felser, R. K. Kremer, Hj.

Mattausch, Z. Anorg. Allg. Chem. 1996, 622, 123.

[14] Hj. Mattausch, C. Hoch, C. Zheng, A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. 2007, 633, 239.

[15] Hj. Mattausch, A. Simon, L. Kienle, J. Köhler, C. Hoch, J. Nuss, Z. Anorg. Allg. Chem.2008, 634, 2765.

[16] A. Simon, C. Schwarz, W. Bauhofer, J. Less-Common Met. 1988, 137, 343.

## ZAAC

[17] C. Bauhofer, Hj. Mattausch, R. K. Kremer, A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. 1995, 621,
1501.
[18] G. Meyer, P. Ax, Mater. Res. Bull. 1982, 17, 1447.
[19] M. D. Taylor, C. P. Carter, J. Inorg.Nucl. Chem. 1962, 24, 387.
[20] Hj. Mattausch, O. Oeckler, R. K. Kremer, A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. 2000, 626,
518.
[21] K. Ahn, B. J. Gibson, R. K. Kremer, Hj. Mattausch, A. Stolovits, A. Simon, J. Phys.
<i>Chem. B</i> <b>1999</b> , <i>103</i> , 5446.
[22] A. Simon, J. Appl. Crystallogr. 1970, 3, 11.
[23] P. O. Jeitschko, A. Simon, R. Ramlau, Hj. Mattausch, Europ. Microsc. Anal. 1997, 2, 21.
[24] P. A. Stadelmann, Ultramicroscopy 1987, 21, 131.
[25] a) R Vincent, P.A Midgley, Ultramicroscopy 1994, 53, 271; b) J.Gjonnes, V.Hansen, A.
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.
[26] E. Dowty, ATOMS for Windows Version 5.0, Shape Software, Kingsport, 1999.
[27] L. Kienle, M.C. Schaloske, Hj. Mattausch, V. Duppel and A. Simon, Solid State Sciences
<b>2008</b> , <i>4</i> ( <i>10</i> ), 401.
[28] L. Kienle, Hj. Mattausch, A. Simon, Angew. Chem. 2006, 118, 8204; Angew. Chem. Int.
<i>Ed. Engl.</i> <b>2006</b> , <i>45</i> , 8036.
[29] L. Kienle, V. Duppel, Hj. Mattausch, M.C. Schaloske, and A. Simon, 2008, EMC-
Aachen, Germany, 653.
[30] A. Magneli, Chem. Scr. 1989, 26, 535.

[31] B. G. Hyde, A. N. Bagshaw, S. Andersson, M. O'Keefe, Annu. Rev. Mater. Sci. 1974, 4,43.

[32] X-SHAPE.- Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, Revision 1.03,

Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt (Germany) 1998; X-RED – Stoe Data Reduction Program,

Revision 1.26, Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt (Germany) 2004.

[33] XPREP 6.12; Bruker-AXS, 2001.

[34] G. M. Sheldrick: SHELXS, Program for the Solution of Crystal Structures, UniversitätGöttingen, Göttingen (Germany) 1997.

[35] G. M. Sheldrick: SHELXL, Program for the Refinement of Crystal Structures,

Universität Göttingen, Göttingen (Germany) 1997.





Abbildung 1. Elektrischer Widerstand eines Pulverpresslings von  $La_{10}(C_2)_6Br_6$ , gemessen zwischen Raumtemperatur und 5 K (Aufheizkurve rote, Abkühlkurve blaue Dreiecke).

79x67mm (300 x 300 DPI)





Abbildung 2. Projektion der Kristallstruktur von La<sub>10</sub>( $C_2$ )<sub>6</sub>Br<sub>6</sub> entlang [010.] Die Nummerierung der Atome entspricht Tabelle 2. Die La-Atome sind als schwarze, die Br-Atome als rote und die C-Atome als graue Kreise dargestellt. Die Elementarzelle ist hervorgehoben.

80x53mm (300 x 300 DPI)



Abbildung 3. Projektion der Kristallstruktur von La<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>; Darstellung wie in Abb. 1. Restelektronendichtemaxima in der Nähe der La-Atome, in Zentren der La- und der Br-Oktaeder sind durch hellblaue Kreise hervorgehoben.

80x51mm (300 x 300 DPI)



Abbildung 4. Projektion der Kristallstruktur von  $Gd_{10}(C_2)_6Cl_6$  Darstellung wie Abb. 1. Die Restelektronendichtemaxima um Gd-, Cl-Atome und in Lücken der Cl-Oktaeder sind durch hellblaue Kreise hervorgehoben.

80x52mm (300 x 300 DPI)





Abbildung 5. HRTEM und Elektronenbeugung (PED) an einzelnen Domänen von  $Gd_{10}(C_2)_6Cl_6$ . a) Simulierte hochaufgelöste Abbildung mit überlagerter Strukturprojektion ([010], f = -10 nm, t = 3.9 nm). b) Fokusserie mit eingefügten simulierten Abbildungen ([010], f: siehe Beschriftung, t = 3.9 nm). c) Präzessionsaufnahmen (linke Spalte) und berechnete Diagramme (rechte Spalte, kinematische Näherung; Zonenachsen: siehe Beschriftung).

183x188mm (300 x 300 DPI)





175x188mm (300 x 300 DPI)







153x180mm (300 x 300 DPI)



Abbildung 8. a) Polysynthetische Verzwillingung von La<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>, Zonenachse [010]. Schema der rautenförmigen Strukturbausteine, b) HRTEM-Abbildung von nanoskopischen Zwillingslamellen. Die Pfeile deuten die Ausrichtung der Zwillingslamellen an, c) Kombination von Verzwillingung und chemischer Verwachsung, HRTEM und Fouriertransformierte eines größeren Ausschnitts.

187x276mm (300 x 300 DPI)



Abbildung 9. Hinweis auf eine breite Lamelle in  $Gd_{10}(C_2)_6Cl_6$ , Zonenachse [010], mit Linienprofil, vgl. Text.

122x115mm (300 x 300 DPI)



Supporting Material 1. Unten: HRTEM-Abbildung eines Kristallbereiches mit breiten Lamellen, welche dem  $Gd_8(C_2)_5Cl_4$ - bzw. dem  $Gd_{10}(C_2)_6Cl_6$ -Typ zugeordnet werden können, Zonenachse [010]. Oben: Fouriertransformierte, basierend auf kreisförmigen Bildausschnitten der Komponenten (links und rechts) und der Überlagerung.

139x115mm (300 x 300 DPI)



Supporting Material 2. Polysynthetische Verzwillingung von  $La_{10}(C_2)_6Br_6$  mit PED-Diagramm, Zonenachse [010].

178x119mm (300 x 300 DPI)