

**Metallreiche Seltenerdcarbidgehalogenide
mit kondensierten Clustern**

–

**Untersuchungen mittels Röntgenbeugung und
Elektronenmikroskopie**

Manuel Christian Schaloske



Max-Planck-Institut für Festkörperforschung

Stuttgart, 2009

**Metallreiche Seltenerdcarbidhalogenide
mit kondensierten Clustern**

—

**Untersuchungen mittels Röntgenbeugung und
Elektronenmikroskopie**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Manuel Christian Schaloske

aus Düren

Hauptberichter:	Prof. Dr. Arndt Simon
Mitberichter:	Prof. Dr. Robert Dinnebier
Tag der Einreichung:	16.12.2009
Tag der mündlichen Prüfung:	25.02.2010

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Stuttgart, 2009

„Die Endlosigkeit des wissenschaftlichen Ringens sorgt unablässig dafür, daß dem forschenden Menschegeist seine beiden edelsten Antriebe erhalten bleiben und immer wieder von neuem angefacht werden: die Begeisterung und die Ehrfurcht.“

Max Planck

Meinen Eltern

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht in:

Seltenerdhalogenide Ln_4X_5Z .

Teil 1: C und/oder C_2 in Ln_4X_5Z

Hj. Mattausch, M.C. Schaloske, C. Hoch, C. Zheng, A. Simon

Z. Anorg. Allg. Chem. **2008**, 634, 491-497

Halogenide der Seltenerdmetalle Ln_4X_5Z .

Teil 2: Eine orthorhombische Verknüpfungsvariante $o-Ln_4X_5Z$

Hj. Mattausch, M.C. Schaloske, C. Hoch, A. Simon

Z. Anorg. Allg. Chem. **2008**, 634, 498-502

Discoveries in real crystals of rare earth metal compounds by electron microscopy –
Lamellar intergrowth and domains of phasoids

L. Kienle, M.C. Schaloske, Hj. Mattausch, V. Duppel, A. Simon

Solid State Sciences **2008**, 10, 401-407

Pr_6C_2 -Doppeltetraeder in $Pr_6C_2Cl_{10}$ und $Pr_6C_2Cl_5Br_5$

M.C. Schaloske, Hj. Mattausch, L. Kienle, A. Simon

Z. Anorg. Allg. Chem. **2008**, 634, 1493-1500

Crystal structure of hexacerium decachloride dicarbide, $Ce_6Cl_{10}C_2$

M.C. Schaloske, Hj. Mattausch, A. Simon

Z. Kristallogr. NCS **2008**, 223, 189-190

$Pr_{10}(C_2)_2Br_{16}$: Eine neue Struktur mit diskreten Pr_{10} -Doppeloktaedern

M.C. Schaloske, Hj. Mattausch, L. Kienle, A. Simon

Z. Anorg. Allg. Chem. **2008**, 634, 2246-2254

The first structure with isolated carbon-centered tetrahedra of rare-earth metals – the new compound Ce_4CCl_8

M.C. Schaloske, L. Kienle, C. Hoch, Hj. Mattausch, R.K. Kremer, A. Simon

Z. Anorg. Allg. Chem. **2009**, 635, 1023-1029

The Starting Members of the Series $Pr_{4n+2}(C_2)_nBr_{5n+5}$ ($n = 1, 2, 3$)

M.C. Schaloske, Hj. Mattausch, V. Duppel, L. Kienle, A. Simon

Z. Naturforsch. **2009**, 64b, 922-928

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

M.C. Schaloske, L. Kienle, V. Duppel, Hj. Mattausch, A. Simon

Z. Anorg. Allg. Chem. **2010**, 636, 188-195.

Ln_{10} -Doppeloktaeder in einem neuen Strukturtyp: $Pr_{10}(C_2)_2Br_{16}$

M.C. Schaloske, L. Kienle, Hj. Mattausch, A. Simon

14. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie, Bayreuth 2008

[Posterbeitrag] (*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2074)

Carbon-centered single tetrahedra in rare-earth metal halides: Ce_4CCl_8

M.C. Schaloske, L. Kienle, Hj. Mattausch, A. Simon

Sixth International Conference on Inorganic Materials, Dresden 2008 [Posterbeitrag]

Isoliert und unterbesetzt: $Y_{19-x}(C_2)_3I_{34}$

M.C. Schaloske, L. Kienle, V. Duppel, Hj. Mattausch, A. Simon

17. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Hannover 2009

[Posterbeitrag] (*Z. Kristallogr.* **2009**, 29, 36)

Isolated tetrahedra and capped prisms: Pr_5CX_{10} with $X = Cl, Br$

M.C. Schaloske, Hj. Mattausch, V. Duppel, C. Hoch, L. Kienle, A. Simon

7th International Conference on f-Elements, Köln 2009 [Posterbeitrag]

The Series of Cluster Compounds $Pr_{4n+2}(C_2)_nBr_{5n+5}$ with $n = 1, 2, 3$

M.C. Schaloske, Hj. Mattausch, V. Duppel, L. Kienle, A. Simon

XIIIth European Conference on Solid State Chemistry, Münster 2009 [Posterbeitrag]

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	3
2. Experimentelles	7
2.1. Probenpräparation.....	7
2.1.1. Schutzgastechnik	7
2.1.2. Edukte	7
2.1.3. Synthese	8
2.2. Probenanalytik	9
2.2.1. Elementaranalyse	9
2.2.2. EDX	10
2.2.3. Physikalische Eigenschaften.....	11
2.3. Röntgenografische Untersuchungen.....	11
2.3.1. Probenpräparation.....	11
2.3.2. Pulvermethoden	12
2.3.3. Einkristallmethoden	12
2.3.4. Auswerteverfahren.....	13
2.4. Elektronenmikroskopische Untersuchungen	15
2.5. Elektronenkristallographie.....	21
3. Ergebnisse	23
3.1. Teil I: Strukturen mit Oktaedern.....	23
3.1.1. Isolierte und kondensierte Cluster der Seltenerdmetallhalogenide	23
3.1.2. Homologe Clusterreihe	25
3.1.3. $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{16}$	45
3.1.4. $\text{SE}_{19}(\text{C}_2)_3\text{I}_{34}$	59
3.1.5. Teilaufgeklärte Strukturen	72

3.1.6. Zu bekannten isostrukturelle Verbindungen.....	91
3.2. Teil II: Strukturen mit Tetraedern.....	99
3.2.1. Bekannte Strukturen mit diversen Interstitialatomen	99
3.2.2. $\text{SE}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10}$ und $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_5\text{Br}_5$	103
3.2.3. Ce_4CCl_8	117
3.2.4. $\text{Pr}_5\text{CX}_{10}$	126
3.2.5. $\text{Pr}_8\text{C}_2(\text{Cl},\text{Br})_{14}$	141
3.3. Teil III: Strukturen mit Oktaedern und Tetraedern.....	145
3.3.1. Ausordnung.....	145
3.3.2. Bekannte Carbidnitride	145
3.3.3. Neue Cercarbidnitride: $\text{Ce}_4\text{I}_6\text{CN}$, α - und β -Phase von $\text{Ce}_6\text{I}_9\text{C}_2\text{N}$	147
3.3.4. Unaufgeklärte Strukturen.....	156
4. Zusammenfassung.....	161
5. Summary	164
6. Literatur.....	167
7. Verzeichnisse	170
8. Anhang	176
8.1. Ergänzende Abbildungen	176
8.2. Ergänzende Tabellen	185
8.3. Zusätzliche Daten der Strukturverfeinerung.....	186
9. Danksagung	235

„Darin besteht das Wesen der Wissenschaft. Zuerst denkt man an etwas, das wahr sein könnte. Dann sieht man nach, ob es der Fall ist und im allgemeinen ist es nicht der Fall.“

Bertrand Russell, britischer Philosoph und Mathematiker

1. Einleitung

Einen Meilenstein für die anorganische Strukturchemie im Besonderen wie auch für die Physik und Chemie im Gesamten, bedeutete die Entdeckung der Röntgenbeugung und die inzwischen routinemäßige Anwendung der Röntgenstrukturanalyse. Mit diesem Hilfsmittel konnten erstmals die wesentlichen Informationen über den atomaren Aufbau von Kristallen erhalten werden: Durch die exakte Bestimmung der Atomlagen konnten neben Elementarzelle und Kristallsystem die atomaren Abstände ermittelt und verglichen werden.

Besonders bemerkenswert sind die ersten Einblicke in die Strukturchemie der Cluster-Verbindungen, also Strukturen mit „deutlich gegeneinander abgegrenzten Gruppen“, deren Metall-Metall-Bindungen „auf wenige direkt miteinander verknüpfte Atome beschränkt sein“ können (z.B.[1]). So zeigte beispielsweise die Röntgenstrukturanalyse an der Verbindung $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8](\text{OH})_4 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$, dass diese aus komplexen $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ -Gruppen aufgebaut ist [2]. Auf dem Gebiet der Niob- und Tantalchemie waren ähnliche Entwicklungen zu beobachten. Während bereits im ersten Viertel des 20. Jahrhunderts erkannt wurde, dass kein einfaches Tantaldichlorid vorliegt, konnte erst 1950 bewiesen werden, dass die Struktur auf $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ -Einheiten beruht [3]. Eine genauere Betrachtung der beiden komplexen Baugruppen $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]$ und $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]$ zeigt, dass jedes Metallatom deformiert planar-quadratisch von Chlor-Atomen koordiniert ist (Abbildung 1.1). Beide Baugruppen können in der Weise beschrieben werden, dass die Metallatome die Ecken eines Oktaeders bilden und sich die acht Chlor-Atome der ersteren Baueinheit über den Flächen bzw. die zwölf Chlor-Atome der letzteren über den Kanten des Metalloctaeders befinden. So besetzen die acht Chlor-Atome in der $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]$ -Baugruppe die Eckpunkte eines Kubus, die zwölf der $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]$ -Baugruppe im Sinne einer kubisch flächenzentrierten Packung die Eckpunkte eines Kuboktaeders, welche jeweils die direkte Koordinationssphäre um das zentrale M_6 -Oktaeder darstellen. Die beobachteten Metall-Metall-Abstände in beiden Baugruppen weichen nicht wesentlich von denen im elementaren Metall ab. Dies führte zu der Vermutung, dass neben der Länge auch die Stärke der Metall-Metall-Bindungen in beiden Fällen vergleichbar ist.

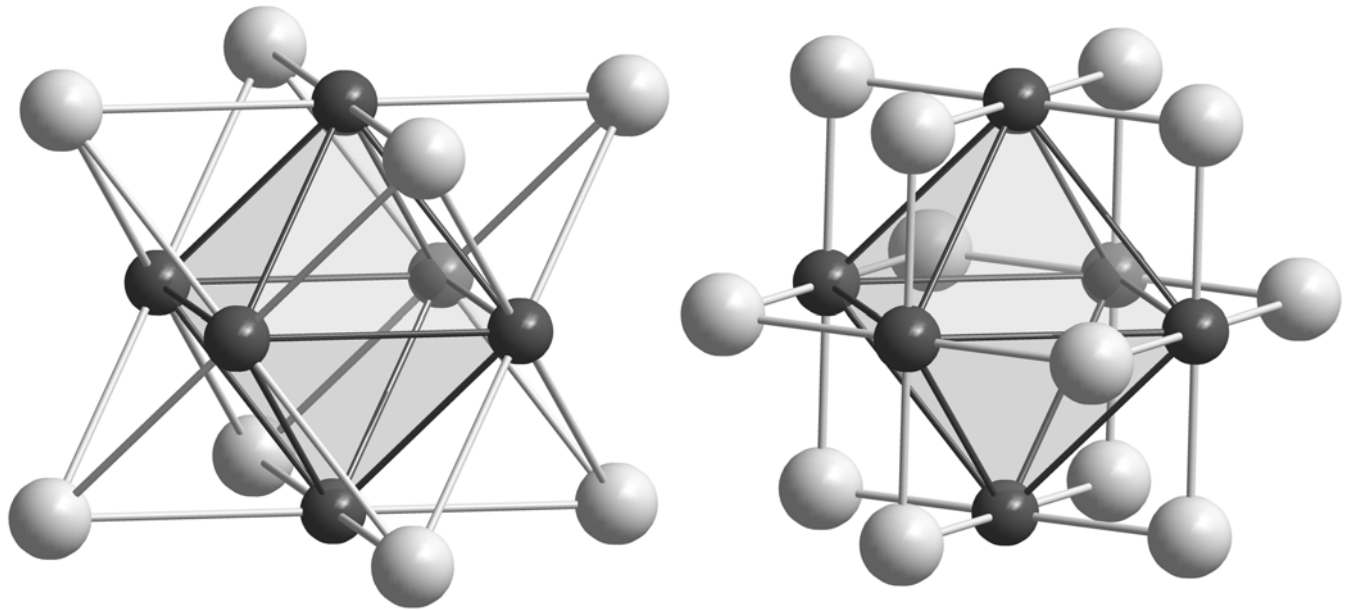


Abbildung 1.1: Koordinationssphäre des zentralen M_6 -Oktaeders in der komplexen Baugruppe $[M_6X_8]$ (links) und $[M_6X_{12}]$ (rechts).

Auf diesem damals neuen Themengebiet konnten Schäfer und Schnering an niederen Halogeniden, Oxiden und Oxidhalogeniden der Übergangsmetalle erste thermodynamische und strukturelle Prinzipien ableiten. Mit diesen Modellansätzen gelang es u.a., die bis dahin unverständlichen Eigenschaften des Niobmonoxids zu deuten [4], dessen Struktur entweder als zu drei Vierteln besetzte Kochsalzstruktur oder über die Existenz von verknüpften $[M_6X_{12}]$ -Baueinheiten beschrieben werden kann. Die Weiterentwicklung der Konzepte über die strukturbestimmende Bedeutung der Metall-Metall-Bindung und deren Anwendbarkeit auf andere Systeme führte Simon zu dem Schluss, dass dabei ein grundsätzliches Prinzip in der Chemie der metallreichen Verbindungen vorliegt: „Sollte sich die Cluster-Kondensation als ein allgemeineres, strukturelleschemisches Prinzip erweisen, so muß man Variationen der Verknüpfung erwarten können.“[5] Tatsächlich konnte in der Folge eine Vielzahl an bereits bekannten metallreichen Verbindungen identifiziert und bis dato eine nahezu unüberschaubare Anzahl an Strukturen mit verschiedenster Elementkombination synthetisiert werden, deren Metallatomordnung durch eine Verknüpfung von M_6 -Einheiten über gemeinsame Ecken und/oder Kanten abgeleitet werden kann. Auf eine Übersicht der Entwicklungen soll an dieser Stelle mit einem Verweis auf [1, 6-8] verzichtet werden; stattdessen gilt das Augenmerk den reduzierten Oxomolybdaten, die als „Urphase“ der in meiner Arbeit behandelten Substanzklasse bezeichnet werden können. In deren Strukturen liegen diskrete Clusteranionen $[Mo_{4n+2}O_{6n+4}]^{(n+3)-}$ aus jeweils n Mo_6O_{12} -Clustern vor, die über trans-ständige Kanten linear verknüpft sind. Über deren freien Kanten befinden sich die Sauerstoffatome. Bislang sind Vertreter mit monomeren bzw. oligomeren Clustern für $n = 1 - 6$ [9-13] sowie mit der polymeren Mo_4O_6 -Kette für $n = \infty$

[14] bekannt. Die Ketten sind untereinander so über Mo-O-Mo-Brücken verknüpft, dass sich Kanäle bilden, in denen sich die Gegenkationen befinden. Dies können z.B. Natrium, Kalium, Barium oder Indium sein. Im Falle der oligomeren Cluster konnten Strukturen gefunden werden, die ausschließlich eine Clusterart enthalten, aber auch solche, die aus einer regelmäßigen [15] oder auch einer ungeordneten Abfolge von Clustern unterschiedlicher Länge bestehen [16].

Analog zu dieser Verbindungsklasse konnten auch Seltenerdcarbidhalogenide mit diesem Strukturmotiv gefunden werden, die ebenfalls eine homologe Reihe bilden. Im Kapitel 3.1. werden diese näher erläutert und um neue Ergebnisse ergänzt.

Außer den bislang ausschließlich diskutierten, auf M_6 -Oktaeder basierten Strukturen existieren zudem Verbindungen, die andere strukturbildende Einheiten enthalten. Dies können im Falle der ternären Seltenerdhalogenide in Abhängigkeit vom Interstitialatom beispielsweise Tetraeder sein. Dabei handelt es sich teilweise nicht mehr um Clusterverbindungen im eigentlichen Sinne, wenn die Verbindungen keinen Elektronenüberschuss und somit auch keine Metall-Metall-Bindungen besitzen. In Kapitel 3.2. wird gezeigt, dass die Behandlung analog zum Clusterkonzept auch hier ein sinnvoller Ansatz zum Verständnis der Strukturen sein kann.

Eine gemischte Variante ist bei den Seltenerdcarbidnitridhalogeniden realisiert [17, 18], die unendliche Ketten unterschiedlicher Anordnung von tetraedrischen und oktaedrischen Baugruppen bilden. Eine Übersichtsdarstellung mit zusätzlichen neuen Verbindungen wird in Kapitel 3.3. gegeben.

Die Synthesen wurden fast ausschließlich mit den frühen und damit großen Lanthaniden Lanthan, Cer und Praseodym durchgeführt, wobei auf letzterem der Schwerpunkt der Präparationen lag. Zudem wurde weiterhin das kleinere Yttrium sowie vereinzelt das in seinen Eigenschaften ähnliche Gadolinium verwendet. Da die bisherigen Vertreter der Verbindungsklasse, deren Umfang es zu vergrößern galt, hauptsächlich mit Lanthan und Cer existierten, fiel die Wahl auf die frühen Lanthanide.

Trotz der vielfältigen Kombinations- und Verknüpfungsmöglichkeiten der auftretenden Strukturelemente besitzen einige der Verbindungen teilweise einen ähnlichen Aufbau. Andere wiederum sind in ihrer Zusammensetzung so ähnlich oder in einem Fall sogar identisch, dass sie in den Ansätzen in der Regel nebeneinander bzw. in Abhängigkeit von der Temperatur gebildet werden. So war es nur bei wenigen Substanzen über die Einstellung der geeigneten Synthesetemperatur möglich, diese phasenrein zu präparieren. Zur Identifizierung der gebildeten Substanz diente nach der optischen Begutachtung der Kristalle in erster Linie die Röntgenstrukturanalyse an ausgewählten Einkristallen als mit Abstand wichtigste und zuverlässigste Charakterisierungsmethode. Jedoch darf bei allen Vorteilen der Leistungsfähigkeit

dieser Methode nicht vergessen werden, dass es sich in Bezug auf die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und der Zuordnung der enthaltenen Elemente um eine unvollständige und indirekte Methode handelt, die weiterhin sorgfältiger Betrachtungen der Atomabstände und Koordinationen unter Berücksichtigung der Erfahrung und der chemischen Rationalität bedarf.

Eine Untersuchungsmethode, mit deren Hilfe man die bei der Röntgenbeugung nicht zu quantifizierenden Aspekte der Realstruktur beurteilen kann, steht mit der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) in Kombination mit der Elektronenbeugung zur Verfügung. Damit können die Lage, Art und Systematik von Zwillings- oder Verwachsungsgrenzen, auftretende Fehlordnungen in Form von Überlagerungen, Einschüben oder der unregelmäßigen Abfolge von Strukturelementen bei gleichzeitiger Bestimmung der jeweiligen Domänengröße detektiert werden. Dabei kann der Einsatz dieser Methode wechselseitig erfolgen, d.h. entweder wurden an den röntgenografisch untersuchten Einkristallen bereits Unregelmäßigkeiten wie Verzwillingung oder diffuse Anteile gefunden, oder aber die elektronenmikroskopische Untersuchung an vorher unauffälligen, nicht merklich fehlgeordneten Strukturen belegte die Existenz einer gewissen Phasenbreite oder Variabilität der Struktur. Konkrete Beispiele werden in den Kapiteln 3.1. und 3.3. gegeben. Generell wurde die Elektronenmikroskopie als ein wesentlicher Bestandteil der Charakterisierung neuer Verbindungen benutzt und fand bei fast allen hier präsentierten Strukturen Anwendung. Zudem wurde auch die auf der Elektronenbeugung basierende Methode der Elektronenkristallographie zur Strukturlösung und -verfeinerung als Ergänzung zu den Röntgenmethoden verwendet.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit soll es sein, einen kleinen Ausschnitt der Entwicklungen und Fortschritte auf dem Gebiet der Seltenerdcarbidgehalogenide zu betrachten, die im Laufe meiner Tätigkeiten der letzten ca. drei Jahre erarbeitet werden konnten. Nach einer kurzen Einführung in die Grundlagen der Präparation und Charakterisierungsmethoden werden ausgehend von der Themenstellung die Erkenntnisse auf dem Gebiet der auf M_6 -Clustern basierenden Verbindungen mit interstitiellen Kohlenstoff-Atomen erläutert. Anschließend wird die neu entwickelte Strukturfamilie der auf Kohlenstoff-zentrierten M_4 -Tetraedern beruhenden Verbindungen vorgestellt, um im dritten Teil des experimentellen Kapitels auf die Seltenerdcarbidgehalogenide überzuleiten, die sowohl Oktaeder als auch Tetraeder enthalten.

2. Experimentelles

2.1. Probenpräparation

2.1.1. Schutzgastechnik

Sämtliche eingesetzten Ausgangssubstanzen und erhaltenen Reaktionsprodukte (außer Graphit und Phosphor) sind luft- und insbesondere feuchtigkeitsempfindlich und müssen daher unter Luftausschluss gelagert, gehandhabt und zur Reaktion gebracht werden. Um eine Verunreinigung mit Spuren von Wasser und Sauerstoff auszuschließen, wurden alle Arbeiten unter Schutzgas ausgeführt. Während die Probenpräparation im Handschuhkasten (Fa. *Braun*) erfolgte, wurden die Produkte nach der Reaktion unter Verwendung der Schlenk-Technik an einer speziellen Anlage gehandhabt. Das dabei verwendete Argon (99.996%, Fa. *Messer-Griesheim*) wird über einen auf 800°C geheizten Titan-Schwamm geleitet, um Stickstoff-Spuren zu entfernen. Anschließend passiert es noch einen „Oxisorb-Katalysator“ (Cr²⁺ auf Kieselgel) [19], um letzte Sauerstoff- und Wasserverunreinigungen zu eliminieren. An der Schlenk-Anlage kann abwechselnd Argon und Vakuum ($\sim 10^{-3}$ mbar) angelegt werden.

2.1.2. Edukte

Seltenerdmetalle

Die verwendeten Seltenerdmetalle wurden in Brocken (Kantenlänge ~ 1.5 cm) mit einer Reinheit von 99.99% nach Destillation von der Fa. *Johnson-Matthey* bezogen und zur Einwaage mechanisch mittels Seitenschneider in Stücke mit 1-3 mm Kantenlänge zerteilt. Lanthan-Metall wurde alternativ mit einer groben Metallfeile in Späne zerteilt. Yttrium-Metall wurde aufgrund der Härte alternativ durch eine Hydrierung/Dehydrierung pulverisiert. Dazu wurde es in einem Molybdänschiffchen unter 1 atm H₂ auf 650°C geheizt, das entstehende YH_{2-x} gemörsert und der Wasserstoff anschließend bei 850°C und 10⁻⁶ bar wieder entfernt. In welcher Form das Metall zur Reaktion gebracht wurde, wird in der jeweiligen Versuchsbeschreibung erläutert.

Seltenerdmetalltrihalogenide

Zur Darstellung der Seltenerdmetalltrihalogenide finden hauptsächlich die Oxide der Seltenerdmetalle (SE₂O₃, bei Praseodym das gemischt-valente Oxid Pr₄O₁₁, 99.9%, Fa. *Johnson-Matthey*) Verwendung, die in der jeweiligen Säure (37%ige HCl, 48%ige HBr, 57%ige HI, alle p.a., Fa. *Merck*) gelöst und anschließend mit dem entsprechenden Ammoniumhalogenid (p.a., Fa. *Merck*) versetzt werden. Alternativ kann diese als Ammoniumhalogenidmethode bezeichnete

Synthese auch mit dem Metall anstelle des Oxids durchgeführt werden [20]. Nach dem Erhitzen zur Trockne und dem Ausheizen unter Vakuum mit einem speziellen Temperaturprogramm (Details in der Literatur) wurden alle Trihalogenide in Tantal-Gefäßen im Hochvakuum bei unterschiedlichen, von der Sublimationstemperatur abhängigen Temperaturen mindestens zweimal über Nacht destilliert [21].

Seltenerdmetallnitride

Die Nitride der Seltenerdmetalle *SEN* erhält man durch Erhitzen von Metall in Molybdänschiffchen auf 1300°C in strömendem N₂. Das Produkt der ersten Umsetzung wird nach 12 h Reaktionsdauer unter Argon gemörsert und nochmals im Stickstoffstrom auf 1300°C erhitzt. Dieses Verfahren ergibt ein Produkt mit weniger als 2% Stickstoffunterschuss [22].

Nichtmetalle

Graphit in Pulverform (Fa. *Aldrich*) wurde vor der Reaktion für ca. 12 Stunden bei 1100°C in einem Molybdänschiffchen ausgeheizt, um Spuren von Wasserstoff und Sauerstoff zu entfernen. Roter Phosphor (99.999%, Fa. *Johnson-Matthey*) wurde nach grobem Mörsern im Hochvakuum knapp unterhalb der Sublimationstemperatur von ca. 280°C ausgeheizt.

2.1.3. Synthese

Als Reaktionsgefäße dienen Tantalampullen, da dieses Metall einen hohen Schmelzpunkt besitzt, keine Nebenprodukte mit den enthaltenen Edukten bildet und mechanisch gut zu bearbeiten ist. Die einen Meter langen Rohre mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Wandstärke von 0.5 mm (Fa. *Plansee*) wurden in Stücke von 5 cm Länge geschnitten, einseitig zugequetscht und im Lichtbogen geschweißt [23, 24]. Danach wurden sie in einem Säurebad aus Salpeter- und Flusssäure (im Verhältnis 5:1) gereinigt und mit Ethanol und VE-Wasser gespült. Zuletzt wurden sie im Trockenofen bei 100°C getrocknet und über Nacht unter Vakuum entgast. In keinem Ansatz wurden Verunreinigungen durch Wasserstoff in Form von Hydriden gefunden; Ausheizversuche an gereinigten Ampullen zeigten durch leichten Druckanstieg des Hochvakuums ab ca. 800°C einen geringen Restgasgehalt an.

In diese Ampullen wurden im Handschuhkasten die Edukte eingewogen (Waage Fa. *Sartorius*, Genauigkeit ± 0.0003 g), wobei die Einwaage insgesamt 1.0 g entsprach. Daraufhin wurden die Ampullen unter Argon zugeschweißt und zum Schutz vor Oxidation in Quarzglasampullen eingeschmolzen. Bei Temperaturen von 780 – 1100°C wurden die Proben dann mehrere Tage, zum Teil auch einige Wochen in Röhrenöfen mit elektronischer Temperatursteuerung (PtRh-Pt-

Thermoelemente zur Messung, PID-Regler zur Steuerung) getempert und nach Beendigung in Wasser abgeschreckt. Zum Teil wurden auch Ansätze langsam abgekühlt, jedoch ohne erkennbare Unterschiede im Produkt. Details zu den jeweiligen Bedingungen sind in den einzelnen Kapiteln angegeben.

Der Inhalt der Ampullen wurde nach dem Öffnen in ein Schlenk-Rohr gefüllt und verschiedenen analytischen Charakterisierungen unterzogen, die in den nachfolgenden Kapiteln explizit beschrieben sind.

2.2. Probenanalytik

An ausgewählten Proben wurden je nach Fragestellung und in Abhängigkeit von der Reinheit diverse Untersuchungen durchgeführt.

2.2.1. Elementaranalyse

Zur exakten Quantifizierung der Zusammensetzung ausgewählter Kristalle eines Ansatzes wurden diese unter Argon abgefüllt (ca. 10 mg) und vom *Mikroanalytischen Labor Pascher*, Remagen, analysiert. Dort wurde der Gehalt an Seltenerdmetall, Halogen, Kohlenstoff und evtl. Stickstoff mit einer Genauigkeit von 1 Atom-% des Messwertes bei Metall und Halogen bzw. 5 Atom-% bei Kohlenstoff bestimmt. Die jeweilige Bestimmung geschieht folgendermaßen [25]:

Seltenerdmetallanalyse

Die aufzuschließende Probe wird mit einer Salpetersäure/Salzsäuremischung in den Teflonbecher des Druckaufschlusssystems eingewogen. Der Teflonbecher wird in einen Stahlmantel eingesetzt und verschraubt. Der Aufschluss wird in einem Heizblock bei ca. 180°C durchgeführt.

Die Messlösung wird zerstäubt und das Aerosol mit Hilfe eines Trägergases in ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) transportiert. Dort werden die Elemente zur Strahlung angeregt. Diese wird in einem Spektrometer spektral zerlegt, und die Intensitäten der emittierten Elementlinien werden mit Detektoren, z. B. CID (charge injection device) oder Photovervielfachern, gemessen. Eine quantitative Aussage ist durch Kalibrierung mit Bezugslösungen möglich, wobei in einem weiten Bereich (meist mehrere Zehnerpotenzen) ein linearer Zusammenhang zwischen den Intensitäten der Emissionslinien und den Konzentrationen der Elemente besteht. Die Elemente können entweder gleichzeitig (simultan) oder nacheinander (sequentiell) bestimmt werden.

Bestimmung von Jod nach Leipert

Das durch Verbrennung in Freiheit gesetzte Jod wird in verdünnter Natronlauge aufgefangen und mit Bromwasser zu Jodsäure oxidiert. Das überschüssige Brom wird mit Ameisensäure zerstört. Die gebildete Jodsäure wird mit Kaliumjodid in schwefelsaurer Lösung zu Jod umgesetzt, das mit Thiosulfatlösung gegen Stärke-Endpunkt titriert wird.

Kohlenstoffbestimmung (konduktometrisch)

Die Probe wird bei 1050°C im Sauerstoffstrom verbrannt. Das gebildete Kohlendioxid wird in Natronlauge absorbiert und aus der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Kohlenstoffanteil in der Probe berechnet.

Stickstoffbestimmung nach Dumas

Die Substanz wird im Sauerstoffstrom verbrannt. Die bei der Verbrennung entstehenden Gase werden über Kupferoxid geleitet. Das Trägergas wird auf CO₂ umgeschaltet und die Verbrennungsgase über metallisches Kupfer geleitet. Dabei werden Stickoxide zu N₂ reduziert und überschüssiger Sauerstoff gebunden. Der gebildete Stickstoff wird in ein Azotometer gespült. Saure Reaktionsgase, sowie das Trägergas CO₂, werden von der Kalilauge gebunden. Der Stickstoff wird gasvolumetrisch gemessen.

2.2.2. EDX

An einzelnen Kristallen konnte (je nach Element) quantitativ die Zusammensetzung mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) ermittelt werden. Dazu stehen zwei Geräte zur Verfügung, wobei eines mit einem Rasterelektronenmikroskop (Fa. *Oxford Instruments*) gekoppelt ist und das zweite am Transmissionselektronenmikroskop angebaut ist (beide Geräte Fa. *Tescan*). Je höher die Elektronenzahl des zu untersuchenden Elementes, desto genauer lässt sich eine Aussage über den prozentualen Anteil treffen, d.h. das Metall-Halogen-Verhältnis kann recht präzise bestimmt werden, wohingegen über die Anwesenheit von Stickstoff nur vage Aussagen und die von Kohlenstoff keinerlei Angaben gemacht werden können. Dies ist primär in der geringen Elektronenzahl begründet und zusätzlich in dem Umstand, dass die Analyse auf einem Probenträger („Leit-Tab“ mit hohem Kohlenstoffanteil) durchgeführt wird.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts kann und muss man sich daher auf die Einkristall-Röntgenstruktur- oder die Elementaranalyse verlassen. Zudem gilt ein phasenreines Produkt als gutes Indiz für die richtige Zusammensetzung der Zielverbindung. Im Falle der transparentfarbigen Verbindungen, die im zweiten Teil des Kapitels 3 vorgestellt werden, hilft zum Teil auch die Elektronenbilanz weiter.

2.2.3. Physikalische Eigenschaften

Die Bestimmung des elektrischen Widerstands in einem Temperaturbereich von 5 – 300 K erfolgte an Einkristallen mit mindestens 1 mm Kantenlänge. Diese wurden mit Goldelektroden kontaktiert und der mittlere Widerstand nach der Vierpunktmethode mit linearer Anordnung der Elektroden bzw. nach der van-der-Pauw-Messmethode mit zyklischer Vertauschung der Kontakte in Helium-Atmosphäre gemessen.

In ähnlicher Messanordnung und im selben Temperaturbereich wird die Wärmekapazität gemessen. Dazu wird die Pulverprobe von wenigen Hundert Milligramm in ein Duran-Rohr mit ebenem Boden gefüllt und dieses unter 900 mbar Helium abgeschmolzen. Dieses wird mit ein wenig Fett auf einer beheizbaren Saphirplattform befestigt, die Teil des adiabatischen Kalorimeters ist, mit dem die Kapazität der einzelnen Komponenten gemessen wird.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität erfolgt ebenfalls an Pulverproben, die entweder in eine getrocknete Gelatine kapsel oder ein 5 mm dünnes Rohr aus Suprasil-Glas (> 99.99% SiO₂) mit Zwischenboden unter Argon eingewogen werden. Die Proben werden mit einem SQUID-Magnetometer mit variablem äußeren Magnetfeld (MPMS 5.5, Fa. *Quantum Design*) bei verschiedenen Feldern zwischen 0.001 und 7 Tesla im Bereich von 2 – 300 K vermessen und nach Extrapolation auf unendliche Feldstärke (Honda-Owen) durch die Auftragung der reziproken magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur dargestellt.

2.3. Röntgenografische Untersuchungen

2.3.1. Probenpräparation

Zur röntgenografischen Untersuchung von Einkristallen wie von Pulvern werden Glaskapillaren, auch als Markröhrchen bezeichnet, verwendet, die in der Regel einen Außendurchmesser von 0.2 mm besitzen. Darin werden die Proben aufgrund ihrer Luftempfindlichkeit unter Argon eingeschmolzen und auf dem Diffraktometer gemessen.

Zur Herstellung von Pulverproben wird eine kleine Probenmenge in einem Schlenk-Gefäß mit einem ausgeheizten Glasstab fein gemörsert und unter Klopfen über den seitlichen Ansatz in das angeklebte Markröhrchen überführt. Dieses wird anschließend unter Argon abgeschmolzen und kann mit den im folgenden Kapitel beschriebenen Methoden untersucht werden.

Einkristalle werden unter mit Natrium getrocknetem Petroleum auf einem flachen Uhrglas unter dem optischen Mikroskop begutachtet, ausgewählt, in 0.2 mm dünne Markröhrchen abgefüllt und mit *Lithelen*-Schliff fett an der Glaswand fixiert. Nachdem das Petroleum im Schlenk-Gefäß

abgezogen wurde, wird die Kapillare unter Argon zugeschmolzen, so dass die Kristalle unbegrenzt lagerfähig werden.

2.3.2. Pulvermethoden

Um einen groben Überblick über die im betrachteten Ansatz enthaltenen Komponenten oder die Reinheit desselben zu erhalten, wurden die standardmäßig abgefüllten Proben auf einer modifizierten Guinier-Kamera [26] mit Cu-K_{α1}-Strahlung ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) untersucht. Zur Detektion wurde ein offline Image-Plate-System (BaFBr:Eu²⁺) verwendet. Die Film-analogen Platten werden mit einem Scanner (BAS-5000, Fa. *Fuji*) mit einer Auflösung von 25 μm ausgelesen; die Aufnahmen werden in einem elektronischen Bildformat gespeichert. Die Empfindlichkeit gegenüber herkömmlichen Filmen beträgt ein Vielfaches und die detektierten Intensitätswerte besitzen lineare Abhängigkeit zu den tatsächlichen Röntgenintensitäten.

2.3.3. Einkristallmethoden

Die in Glaskapillaren abgefüllten Einkristalle wurden zur Begutachtung ihrer Qualität mit Hilfe der Precession- und teilweise der Laue-Technik voruntersucht. Die verwendete Kamera, an der beide Methoden durchgeführt werden können, wird mit einer Molybdän-Röhre betrieben. In die (präzessierende) Filmkassette können sowohl Polaroid-Filme als auch eine zugeschnittene lichtempfindliche Bildplatte (Image-Plate) eingesetzt werden. Diese wird ebenfalls mit dem oben beschriebenen Scanner ausgelesen. Je nach Relevanz und Kristallsystem wurden die Kristalle auch vollständig orientiert, da eine verlässliche Begutachtung nur entlang der Hauptachsen möglich ist.

Zur vorläufigen Bestimmung der Gitterparameter wurden die Einkristalle mit einem Vierkreisdiffraktometer (CAD 4, Fa. *Enraf Nonius*) mit Silberstrahlung ($\lambda = 0.56083$) und Szintillationszähler untersucht. Dazu wurden die Setzwinkel von 25 in vier Stellungen ($\pm\chi$, $\pm\phi$) zentrierten Hochwinkelreflexen ermittelt und daraus die Gitterparameter bestimmt. Die Reflexprofile sowie die -intensitäten gaben zudem einen Hinweis auf die Kristallqualität.

Zur Sammlung von Intensitätsdaten für die Strukturlösung und -verfeinerung wurden die als geeignet betrachteten Einkristalle auf einem Image-Plate-Einkreisdiffraktometer mit Flächenzähler gemessen. Dazu stehen zwei Geräte zur Verfügung: ein IPDS I, betrieben mit Silber-Strahlung, und ein IPDS II, betrieben mit Molybdän-Strahlung (beide Fa. *Stoe*). Im Falle von Yttrium enthaltenden Verbindungen muss aufgrund der Absorptionskante Silber-Strahlung verwendet werden, ansonsten wurden beide Geräte ohne Prioritäten benutzt. Bei den Messungen an beiden Geräten wird mindestens der Bereich vermessen, der der halben, aus

Orientierungsmessungen ermittelten Ewald-Kugel entspricht, und die Zelle aus maximal 8000 starken zentrierten Reflexen berechnet. Die gefundene Zelle sowie die Reflexdatei stehen anschließend zur Strukturlösung und -verfeinerung zur Verfügung. Mit Hilfe eines Video-Mikroskop-Systems können zusätzlich die Kristallflächen vermessen und indiziert werden, um später eine numerische Absorptionskorrektur durchzuführen.

Sämtliche später vorgestellten, neuen Strukturen wurden aus Einkristalldaten ermittelt.

2.3.4. Auswerteverfahren

Pulverdaten

Zur Erstellung berechneter Guinier-Diffraktogramme wurde das Programm *TINA* verwendet [27], mittels dessen die Linienpositionen und -intensitäten aus den Rohdaten ermittelt werden können, um die experimentellen Diffraktogramme mit den auf der Basis der Einkristalldaten simulierten bereits bekannter Verbindungen oder auch dem der erwarteten neuen Verbindung zu vergleichen. Daraus kann zumeist das Hauptprodukt und auch dessen ungefähre Anteil abgelesen werden.

Einkristalldaten

Zur Auswertung der mit den IPDS-Geräten gemessenen Reflexdaten wurde das Programm *X-Area* verwendet [28] und mit den Subprogrammen letztlich eine Reflexdatei erstellt. Zuerst werden mit *RECIPE* die Reflexe ausgewählt und mit *INDEX* wird eine realistische Elementarzelle gesucht. Die Profilform der Reflexe wird durch Anpassung vier verschiedener Musterprofile mit *PROFILE* bestimmt und der Überlapp angepasst. Anschließend werden sämtliche Reflexe integriert und die Gitterparameter erneut verfeinert.

Mit dem Programm *XPREP* [29] kann der Datensatz auf Vollständigkeit analysiert und systematische Auslöschungen gefunden werden. Nach der Bestimmung oder der Wahl der Raumgruppe, der Eingabe der potentiellen Zusammensetzung sowie der Durchführung von Zelltransformationen wird eine ins-Datei mit den wichtigsten Strukturinformationen geschrieben, die im nächsten Schritt als Grundlage für die Strukturlösung dient.

An dieser Stelle kann auch eine semi-empirische Absorptionskorrektur auf der Basis von ψ -Scan-Daten durchgeführt werden; in den meisten Fällen wurde jedoch die numerische am Ende der Verfeinerung bevorzugt.

Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden unter Verwendung des Programms *SHELXS-97* [30], welches eine res-Datei mit den Ortskoordinaten aller gefundenen Elektronendichtemaxima erzeugt.

Nach der Methode der Vollmatrix-Kleinste-Fehler-Quadrate für korrigierte Intensitäten F^2 wurde die Verfeinerung mit dem Programm *SHELXL-97* [31] durchgeführt. Die Winkeleinschränkung

des Datensatzes wurde so gering wie möglich gehalten und kann beim Vergleich der R -Werte ermessen werden. Sofern Splitpositionen oder eine Verzwillingung angenommen wurden, ist dies bei der jeweiligen Verbindung erwähnt. Für die Fälle, dass ein Extinktionskorrekturfaktor angemessen erschien, wurde ein solcher eingeführt. Schweratome wurden grundsätzlich anisotrop verfeinert, lediglich Leichtatome wie Kohlen- und Stickstoff blieben isotrop.

Zur Beurteilung der Korrektheit der Verfeinerung ist in erster Linie der gewichtete R -Faktor für F^2 , wR_2 , sowie der Gütefaktor der Anpassung, GooF (Goodness of Fit), entscheidend. Sie

$$\text{berechnen sich zu } wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_i w(F_{oi}^2 - F_{ci}^2)^2}{\sum_i w(F_{oi}^2)^2}} \quad \text{bzw.} \quad \text{GooF} = \sqrt{\frac{\sum_i w(F_{oi}^2 - F_{ci}^2)^2}{N - P + C}}, \quad \text{wobei } N = \text{Zahl}$$

der Messpunkte, $P = \text{Zahl der Parameter}$ und $C = \text{Zahl der Constraints}$ ist.

Da wR_2 stark vom Wichtungsschema abhängig ist, wird oft der auf den Strukturfaktor F bezogene

$$\text{Wert } R1 \text{ zur Beurteilung herangezogen:} \quad R1 = \frac{\sum_i |F_{oi} - F_{ci}|}{\sum_i |F_{oi}|}$$

Nach der konvergierten Verfeinerung, d.h. sobald sich keine Atompositionen mehr verschieben, kann bei den meisten Datensätzen noch eine Korrektur zur Kompensation der durch die Kapillare und den Kristall selbst verursachten Absorption angewendet werden. Für die numerische Variante werden die Programme *X-SHAPE* und *X-RED* verwendet [32]. Mit ersterem wird die am Diffraktometer vermessene Kristallgestalt durch Minimierung des internen R -Werts unter Anpassung der Abstände und der Flächenindizes optimiert, um mit letzterem mit Hilfe der Gaußschen Integration die Korrektur durchzuführen. Alternativ erfolgte eine semi-empirische multi-scan-Korrektur mit dem *PLATON*-Programm *MULABS* [33] oder in Ausnahmen, sofern keinerlei Verbesserungen in den R -Werten bzw. den Restelektronendichten festzustellen waren, keine Korrektur.

Zur Visualisierung und der Erstellung der Abbildungen wurde das Programm *Diamond* benutzt [34]. Während die eingezeichneten C-C-Bindungen tatsächlichen Bindungen im Ethanid-Molekül entsprechen, dienen die Striche zwischen den Seltenerd-Atomen lediglich zur Veranschaulichung der entstehenden Polyeder als charakteristische Strukturelemente um die Kohlenstoff-Atome herum. Die Farbgebung innerhalb der Abbildungen ist durchgängig konsistent: Metallatome sind grau eingefärbt, wobei „gebundene“, zu Polyedern gehörende Atome ein wenig kleiner dargestellt sind. Halogenatome besitzen eine hellgraue, Kohlenstoffatome eine schwarze Farbe.

Für den Vergleich der berechneten Struktur mit der beobachteten Elektronendichte F_{obs} in einer gemeinsamen, dreidimensionalen Abbildung wurde die Elektronendichte für eine Elementarzelle

durch eine Fourier-Synthese mit dem Programm *JANA* [35] berechnet. Für die grafische Darstellung von Fourier-Schnitten wurde das Unterprogramm *CONTOUR-DF* bzw. *-Fo* aus dem *PLATON*-Paket verwendet.

2.4. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Mithilfe der Elektronenmikroskopie können Strukturen auf vielfältige Weise und mit mannigfaltigen Techniken untersucht und charakterisiert werden. Die Methoden kann man unter vier grundlegende Begriffe subsumieren, „Elektronenbeugung“, „Abbildung“, „Röntgen- bzw. Elektronenspektroskopie“ sowie „Elektronenkristallographie“, wobei letzterem Aspekt ein separates Unterkapitel gewidmet ist. Da die Thematik samt theoretischen Grundlagen sehr komplex und umfassend, zudem vielfach und ausführlich in der Literatur erläutert ist, sei für die Basiskenntnisse auf die gängigen Standardwerke verwiesen [36-40]. Hier sollen stattdessen die Besonderheiten und Charakteristika der verwendeten Methoden beschrieben werden.

Elektronenbeugung

Neben der Bestimmung von Symmetrie und Struktur der untersuchten Kristalle wird die Elektronenbeugung auch zur Justage definierter Zonen verwendet. Man verkippt dabei die Kristallite entlang sogenannter Kikuchibänder im reziproken Raum [41].

Für die hier durchgeführten Analysen der sogenannten ZOLZ (Zero Order Laue Zone) wurde hauptsächlich die Feinbereichsbeugung (Selected Area Electron Diffraction, SAED) eingesetzt. Mittels der Feinbereichsblende, die den zu untersuchenden Bereich eines Kristalls eingrenzt, können Beugungsdiagramme von definierten Kristallbereichen mit Durchmessern von 100 nm und kleiner aufgenommen werden.

Die Verwendung der SAED-Beugungsintensitäten ist mit Fehlern behaftet, da insbesondere dickenabhängige dynamische Beugungseffekte zu berücksichtigen sind. So beobachtet man häufig eine relativ starke Abweichung der experimentell aufgenommenen Beugungsintensitäten von den nach der kinematischen Beugungstheorie berechneten Intensitäten. Dabei setzt die kinematische Beugungstheorie voraus, dass die auf den Kristall treffenden Elektronen nur ein einziges Mal am Kristallpotential gebeugt werden, d.h. dass keine Mehrfachbeugung erfolgt. Damit erfüllen sowohl die ungebeugte als auch die bereits einmal am Kristall gebeugte Welle die Bragg'sche Bedingung. Zudem nimmt die Theorie an, dass die Intensität des gebeugten Strahls gering ist im Vergleich zu der Intensität des ungebeugten Strahls und drittens, dass die inelastische Beugung, welche zum diffusen Untergrund beiträgt, zu vernachlässigen ist. In der Realität und mit zunehmender Kristalldicke (sowie in Abhängigkeit einiger weiterer spezifischer

Faktoren des Kristalls) kann die kinematische Theorie nicht mehr als Näherung herangezogen werden und muss durch die komplexe dynamische Beugungstheorie ersetzt werden.

In der Praxis gibt es jedoch dank einer zusätzlichen technischen Komponente die Möglichkeit, trotz störender Einflüsse und der Verwendung (ungleichmäßig) dicker Kristallite, die kinematische Theorie anzuwenden. Dazu wird mit experimenteller Hilfe die wesentlichste Ursache der Intensitätsabweichungen nicht völlig eliminiert, aber zumindest minimiert, die Mehrfachbeugung. Die Wahrscheinlichkeit für die Mehrfachbeugung wächst mit zunehmender Kristalldicke und kürzer werdender Extinktionslänge. Dadurch hat ein wiederholt gebeugter Strahl die Möglichkeit, entweder in die Richtung des Primärstrahls oder eines Streustrahls gebeugt zu werden. Treten viele der gebeugten Strahlen in letzterer Weise miteinander in Wechselwirkung, dann verteilt sich die gebeugte Intensität nahezu gleichmäßig auf alle Reflexe, was zu der beobachtbaren Intensitätsverfälschung führt.

Die Elektronenstrahl-Präzessionstechnik (Electron Precession Diffraction, PED) bietet eine Möglichkeit, dieses Problem durch die Reduzierung des dynamischen Verhaltens zu lösen. Diese Technik entspricht nahezu der Bürger Präzessionstechnik in der Röntgenbeugung, wobei bei letzterer die Probe gegenüber dem einfallenden Röntgenstrahl präzessiert wird. Bei der PED-Technik präzessiert der Elektronenstrahl, d.h. bewegt sich auf der Oberfläche eines Konus, der eine gemeinsame Achse mit der optischen Achse und einer Zonenachse bildet. Durch diese Präzessionsbewegung werden lediglich einige wenige Reflexe gleichzeitig angeregt, und zusätzlich werden deutlich mehr Reflexe im Beugungsbild sichtbar. Die resultierenden Intensitäten der Beugungsaufnahmen können nach kleineren Korrekturen für Strukturbestimmungen verwendet werden, da die Beugungsintensität der integrierten Intensität entspricht (siehe folgendes Kapitel).

Abbildungen

Bei elektronenmikroskopischen Abbildungen (High Resolution, HRTEM) spielen verschiedene Kontrastmechanismen eine Rolle. Während bei dicken und nicht orientierten Proben noch der Massendickekontrast dominiert, gewinnt bei dünnen und zudem orientierten Objekten der Beugungskontrast zunehmend an Bedeutung. Je nach Verwendung verschiedener Blenden können die Kontrastinformationen noch betont werden, so z.B. der Beugungskontrast in Hell- und Dunkelfeldaufnahmen. Der in hochaufgelösten Abbildungen dünner Objekte dominierende Phasenkontrast wird nicht nur durch die Probe selbst, sondern auch durch den Abbildungsprozess an sich beeinflusst. Daher entsprechen die Abbildungen keinesfalls dem direkten Bild des Objektes.

Im Scherzer-Fokus hingegen können die Abbildungen an dünnen Kristallen direkt interpretiert werden. Unter der Näherung des schwachen Phasenobjekts [36] ist eine direkte Beziehung zwischen dem projizierten Kristallpotential und dem Kontrast gegeben: Die dunklen Kontraste entsprechen Positionen mit hohem Betrag des projizierten Kristallpotentials und korrespondieren mit Atomen oder -säulen; die weißen Kontraste korrelieren mit niedrigem Betrag des projizierten Kristallpotentials – also mit Lücken der Struktur in der gegebenen Projektion.

Röntgenmikroanalyse

Auch die Analyse der Zusammensetzung mittels spektroskopischer Methoden ist neben der Beugung und der Abbildung von Bedeutung. Bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) kann ein Kristallit systematisch vom Elektronenstrahl gerastert („scanning mode“, Philips CM 30ST) und die dabei emittierte charakteristische Röntgenstrahlung ausgewertet werden. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen EDX-Systemen von Rasterelektronenmikroskopen (REM) kann im Transmissionselektronenmikroskop ein sogenannter „nanoprobe mode“ gewählt werden, womit Analysen wesentlich kleinerer Volumina realisiert werden können. Besonders präzise ist die Kombination von EDX und Elektronenbeugung, die gewährleistet, dass die Röntgenquanten aus einem homogenen Probenbereich emittiert werden. Mittelungseffekte, die bei REM-Analysen inhomogener Proben zu Fehlinterpretationen führen, werden somit minimiert. Daher wird diese Analyse bei allen Untersuchungen standardmäßig durchgeführt.

Für die hier beschriebenen Untersuchungen wurde ein Elektronenmikroskop CM 30ST (Fa. Philips) verwendet. Wichtige Charakteristika des Elektronenmikroskops sind:

- Elektronenquelle: LaB₆-Kathode.
- Beschleunigungsspannung: $U = 300 \text{ kV}$.
- Sphärische Aberrationskonstante: $C_s = 1.15 \text{ mm}$.
- Punktauflösung im Scherzer-Fokus ($\Delta f_{\text{Scherzer}} = -60 \text{ nm}$): 1.9 \AA .
- Objektivlinsen-Kenngrößen: Unschärfe des Fokus: 70 \AA , Halbwinkel der Strahldivergenz: 1.2 mrad .
- Probenstab: Doppelkipphalter (Fa. Gatan) mit einer maximalen Verkippung von $\pm 30^\circ$
- Bildaufzeichnung: Multiscan CCD-Kamera (Fa. Gatan), Software D.M. 3.6.1
- EDX-System: Si-Li-Detektor (Fa. Noran, ultra-dünnes Fenster, Vantage-System)

Für Beugungsbilder wurde mit einer selected-area-Blende ($0.4 \mu\text{m}$ Durchmesser) ein Probenausschnitt von 250 nm selektiert. HR-Aufnahmen wurden in der Regel mit 550.000facher Vergrößerung aufgenommen.

Die Präparation der durchweg luftempfindlichen Proben erfolgte unter erheblichem präparativen Aufwand. Das Verfahren einschließlich der verwendeten Utensilien und Hilfsmittel wird weltweit nur in wenigen Arbeitskreisen angewendet, obwohl die Methode samt Gerätschaften mehrfach und ausführlich in der Literatur beschrieben ist [42, 43].

Im Handschuhkasten werden entweder einige ausgewählte Kristalle oder etwa 50 mg der homogenen Substanz in ein 6 mm dünnes Glasrohr eingefüllt und dieses anschließend unter 1 atm Argon abgeschmolzen. Herzstück der Probenpräparation ist eine Schleuse, die in Abbildung 2.1 gezeigt ist und im Laufe der Vorbereitung für die Untersuchung im Mikroskop Stück für Stück demontiert wird.

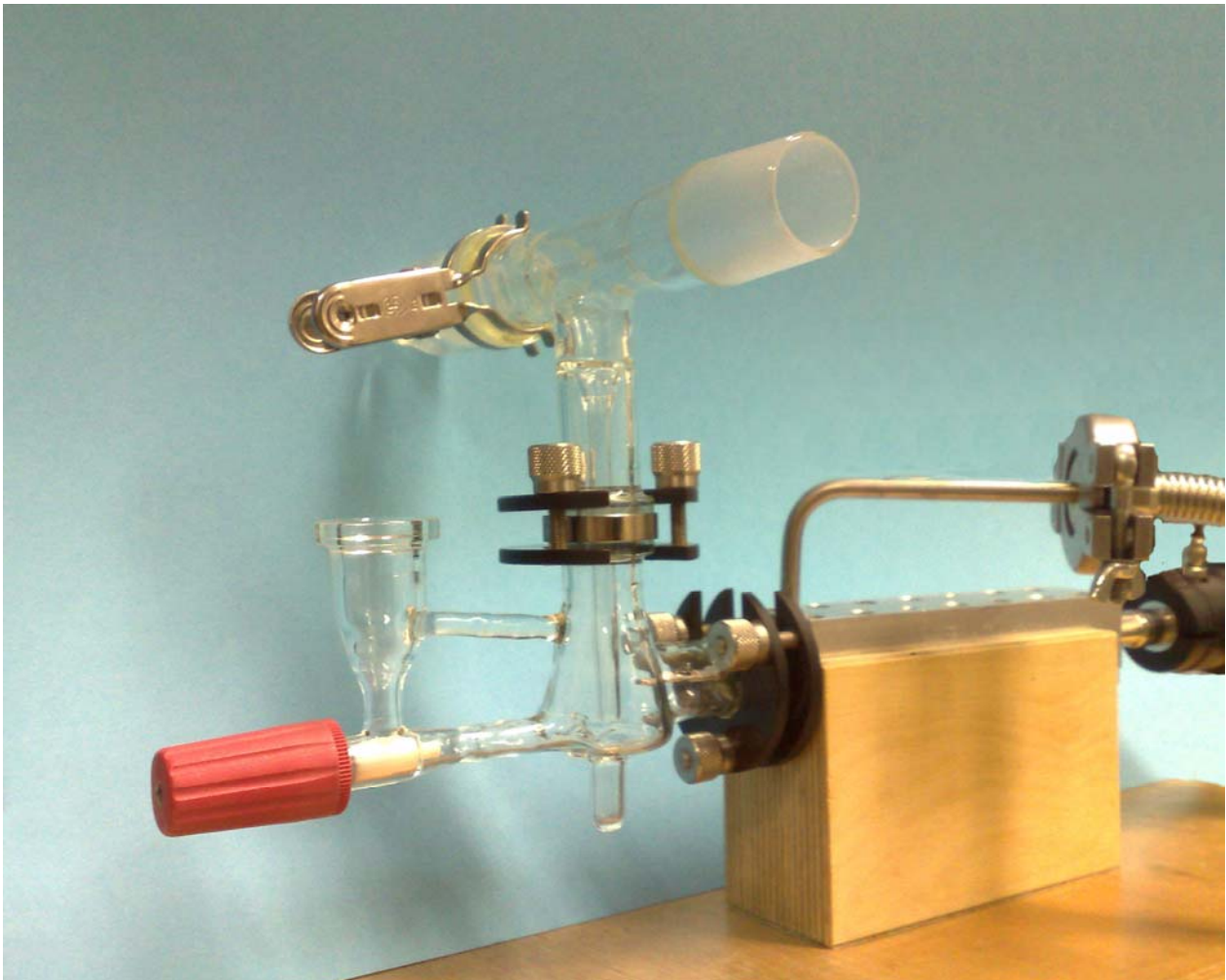


Abbildung 2.1: Glasapparatur mit Probenhalter (rechts) zum Einschleusen luftempfindlicher Proben in das TEM

Diese wird über den am rechten Bildrand endenden flexiblen Metallschlauch an eine mobile Schutzgasanlage angeschlossen, welche die gesamte Apparatur wechselweise unter Hochvakuum bis 10^{-5} bar oder Argon setzen kann. An den oberen Glasschliff wird ein mit einem Stopfen verschlossener Kunststoffschlauch angesetzt, in dem sich das Probenröhrchen befindet. Dieses wird nach mehrfachem Spülen mit Argon aufgebrochen, über die Öffnung des T-Stücks geschoben und der Inhalt dort über das senkrechte Glasrohr im Argon-Gegenstrom in die untere Ausformung geschüttet. Nach Entfernen des oberen Aufsatzes (bis zur Schraubklammer) werden die Kristalle mit einem Glasstab fein gemörsert. Das sich in einer seitlichen Kammer der Glasapparatur befindende feinmaschige Kupfernetz, welches mit einer Kohle-Lochfolie beschichtet ist, wird in dem Pulver gewälzt, anschließend in den Probenhalter (rechte Bildhälfte) eingebaut und dort verschraubt. Anschließend wird die Glasapparatur entfernt und der sich im schützenden Aluminium-Block befindende Probenstab an das Mikroskop angesetzt. Im Argon-Gegenstrom wird der Probenhalter dann ins Mikroskop eingeführt.

Die Methode funktioniert äußerst präzise, so dass an den Kristallen während der EDX-Analysen in der Regel kein Sauerstoff detektiert werden kann.

Während der Untersuchung wird nach Möglichkeit versucht, von dem jeweiligen Kristall eine SAED- und eine PED-Aufnahme zu erhalten sowie Hochauflösungsbilder aufzunehmen. Die untersuchten Kristallbereiche sollten eine maximale Dicke von ca. 100 Å aufweisen, wobei dieser Wert nicht quantifiziert werden kann. Die Grenze lässt sich jedoch leicht feststellen, wenn das Korn nicht mehr durchstrahlt werden kann und man keine Details mehr erkennt. Daher wird durchweg der Randbereich des Kristalls untersucht, was bei vielen Hochauflösungsbildern auch zu erkennen ist, da die Struktur auf der einen Seite ins Amorphe (und damit den Rand) und auf der anderen in nicht durchstrahlbare Bereiche übergeht. Zudem ist es wichtig, dass die Kristalle stabil liegen, d.h. nicht durch die Bestrahlung in Bewegung geraten und dass sie sich auf der Kohlefolie und nicht auf einem Kupfer-Steg befinden.

Da im Unterfokus zwar nur eine indirekte Interpretation der Abbildungen über Simulationen möglich ist, sind sie dennoch von Nutzen, da sie Informationen jenseits des Scherzer-Fokus enthalten. Aus diesem Grunde wurde jeweils versucht, systematische Defokussierungen („Fokusserien“) aufzunehmen. Darüber hinaus wurde auch der Kristall verkippt, um weitere Pole zu erreichen und somit möglichst viele aussagekräftige Richtungen abzubilden und die richtige Indizierung zu bestätigen. Solche zeitintensiven Untersuchungen, bei denen der Kristall lange Zeit dem Elektronenstrahl ausgesetzt ist, können nur an strahlstabilen Substanzen mit Erfolg durchgeführt werden. Leider erwies sich jedoch die Mehrzahl der eingeschleusten Proben nicht nur als feuchtigkeits- sondern eben auch als strahlempfindlich. Sowohl die Ln_4 -Tetraeder

enthaltenden und elektrisch isolierenden als auch manche (halb-)leitenden Verbindungen wurden bereits nach kurzer Bestrahlung amorph. Dies äußerte sich zuerst in hellen Ringen im Beugungsbild, bis sich schließlich die Zahl der Reflexe immer weiter reduzierte. In der Hochauflösung waren daraufhin nur noch verschwommene Abbildungen ohne Details zu erkennen.

Um die Strahlschädigung so gering wie möglich zu halten, wurden die meisten Untersuchungen unter sogenannten „low dose“-Bedingungen durchgeführt, d.h. der Strahldurchmesser und damit auch die Strahlintensität werden verringert. (Die reduzierte Belastung der Kristallite wird dabei durch ein „Arbeiten im Halbdunkeln erkaufte“, d.h. die Untersuchungsbedingungen werden deutlich erschwert.)

Zur Auswertung der experimentell gewonnenen Beugungs- und Hochauflösungsbilder werden diese optisch mit den dafür jeweils angefertigten Simulationen verglichen. Die Verfahren zur Berechnung der simulierten SAED- und HRTEM-Bilder sind inzwischen etabliert, vgl. z.B. [44]. Grundlage jeder Simulation ist jedoch die Kenntnis des zugrundeliegenden Strukturmodells. In den meisten Fällen ist dieses durch die Röntgenstrukturanalyse gesichert; liegt jedoch z.B. eine aperiodische Defektstruktur vor, müssen die Defekte in geeignete Strukturmodelle eingebracht oder durch Überlagerung mehrerer Abbildungen entsprechend angepasst werden. Ist eine Struktur zudem nicht vollständig aufgeklärt, können ebenfalls nur vorläufige Simulationen angefertigt werden, die dann möglicherweise systematische Abweichungen zu den Experimenten zeigen.

Für die Simulation wurden zwei verschiedene Programmpakete verwendet. Mit dem *EMS*-Programmpaket [45] können zum einen auf kinematischen Intensitäten beruhende Beugungsbilder berechnet werden, die auch zur Zuordnung der Zonenachse während der Untersuchung eingesetzt werden. Mit einem weiteren Unterprogramm kann zum anderen das Kristallpotential sowie die Simulation der Hochauflösungsaufnahmen für die verschiedenen Zonenachsen berechnet werden. Außer den geräteabhängigen Konstanten werden noch die Defokusunschärfe mit $\Delta = 7$ nm und die Strahlkonvergenz mit $\alpha = 1.2$ mrad angegeben. Die jeweilige Dicke wird individuell an die experimentellen Aufnahmen angepasst; sie liegt aber meistens in der Größenordnung von 5 Elementarzellen oder 0.5 nm. Anschließend werden die experimentellen mit den simulierten Bildern verglichen, um das Strukturmodell zu überprüfen, was besonders bei Defokusserien aussagekräftig ist und grafisch meist durch Einbettung der Simulation in das experimentelle Bild erfolgt.

Das zweite Programm, *Emap* [46], ermöglicht es, die Precession-Beugungsbilder zu simulieren, da man gezielt die PED-Technik und den Präzessionswinkel, der in der Regel 3° beträgt,

auswählen kann. Zudem kann dabei auch die Dicke der Probe variiert werden, wobei man in der Live-Vorschau die signifikanten Änderungen verfolgen und das passende Bild auswählen kann. Üblicherweise erfolgt der Vergleich von Experiment und Simulation auf qualitativem und zum Teil auch etwas subjektivem Wege. Eine Möglichkeit, die Auswertung zu quantifizieren und nicht nur eine Bestätigung der bereits bekannten Struktur zu erreichen, sondern im besten Falle auch eine unabhängige Strukturlösung zu ermöglichen, bietet die sogenannte Elektronen-kristallographie.

2.5. Elektronen kristallographie

Als Elektronen kristallographie kann man gemeinhin das Verfahren bezeichnen, eine Kristallstruktur auf der Grundlage elektronenmikroskopisch gewonnener Beugungsdaten anstatt der röntgenografischen zu lösen und zu verfeinern. Gleich zu Beginn sei bereits angemerkt, dass trotz der geringeren Wellenlänge der Elektronen im Vergleich zur Röntgenstrahlung die Genauigkeit und Verlässlichkeit des Modells deutlich geringer als bei Röntgenstrukturanalysen ausfällt. Es werden niemals die niedrigen R -Werte der röntgenografischen Verfeinerung erreicht, da man nur einen eingeschränkten Datensatz mit einer reduzierten Reflexzahl aus wenigen Schichten zur Verfügung hat und dadurch das Daten-zu-Parameter-Verhältnis bedeutend schlechter wird.

Durch die Präsenz der Präzessions-Technik konnte eine andere als die bisherige häufig verwendete und beschriebene Methode zur Gewinnung verlässlicher und quantitativer Reflexintensitäten angewendet werden. Bisher [47] wurden ausschließlich Hochauflösungsaufnahmen als Grundlage für die Strukturlösung verwendet, daraus die Fourier-Transformierte berechnet und die Nulldurchgänge der ringförmigen Intensitäten lokalisiert. Unter Kenntnis der Kontrast-Transfer-Funktion kann daraus der Defokuswert, unter dem die jeweilige Hochauflösungsabbildung aufgenommen wurde, errechnet werden. Anschließend müssen die Reflexintensitäten noch um diverse Faktoren korrigiert werden, um daraus eine Strukturabbildung mit phasenkorrigierten Struktur Faktoren zu erzeugen. Aus den Koordinaten der Potentialmaxima können somit die Atompositionen in der projizierten Elementarzelle bestimmt werden.

Da die Amplituden der Struktur Faktoren durch die Kontrast-Transfer-Funktion stark gedämpft werden und folglich nur recht ungenau aus der HR-Abbildung bestimmt werden können, erfolgte die Verfeinerung anschließend auf der Basis der Beugungsbilder, welche nicht von den Übertragungseigenschaften des Mikroskops beeinflusst werden, so dass man deutlich genauere Werte für die Amplituden erhält. In der Praxis wurden die Beugungsaufnahmen auf

photographischen Platten mit unterschiedlichen Belichtungszeiten zwischen 0.1 und 7.5 Sekunden aufgenommen, die Intensitätsdaten skaliert und zu einem Datensatz zusammengefügt, um daraus mit der bekannten Methode die Struktur zu verfeinern.

Dank der fortschreitenden Technik, die konkret in Form der PED-Methode vorliegt, ist die Möglichkeit gegeben, direkt aus den Beugungsbildern quantitative, quasi-kinematische Reflexintensitäten zu erhalten. Aus den Aufnahmen mehrerer verschiedener Pole mussten die Daten zuerst in eine gemeinsame Reflexdatei zusammengefasst werden. Um zuvor aus den Beugungsbildern die Reflexintensitäten zu quantifizieren und zu indizieren, wurde das Programm *CRISP* benutzt. Zur Indizierung wurden die bereits bekannten Gitterparameter angegeben; eine selbstständige Bestimmung der Elementarzeldimensionen ist ebenfalls möglich, jedoch nicht so präzise. Die nun indizierten Reflexe der verschiedenen Projektionen besaßen in Abhängigkeit von der Belichtungszeit und weiteren Parametern noch unterschiedlich gewichtete Intensitäten. Mit dem Programm *Trice* war es möglich, mehrere Reflexdateien zu einer einzigen zusammen zu fügen, wobei die Intensitäten durch den Vergleich und die Anpassung identischer Reflexe gleichzeitig mitskaliert wurden. Zudem wurde der Datensatz „gemergt“, d.h. doppelt auftretende Reflexe gemittelt. Die entstehende Reflexdatei enthielt maximal sechs oder sieben verschiedene Projektionen und somit in Summe nur einen Bruchteil der Zahl an Reflexen einer Röntgenstrukturanalyse.

Die anschließende Verfeinerung erfolgte wiederum mit dem *SHELX*-Programmpaket mit einem deutlich reduzierten Daten-zu-Parameter-Verhältnis und schlechteren *R*-Werten.

3. Ergebnisse

3.1. Teil I: Strukturen mit Oktaedern¹

3.1.1. Isolierte und kondensierte Cluster der Seltenerdmetallhalogenide

In der Einleitung wurde bereits das Konzept der Clusterkondensation kurz skizziert. Demnach haben insbesondere Metalle in niedrigen Oxidationsstufen die Tendenz, Metall-Metall-Bindungen auszubilden und dabei auch häufig Cluster, also Verbände gleichartiger Atome zu bilden. Die Chemie der reduzierten Übergangsmetallverbindungen der 4d- und 5d-Metalle ist geprägt von oktaedrischen Metallatomclustern M_6 ; daneben existiert noch eine Vielzahl weiterer Clustertopologien. Die Oktaeder sind entweder von acht Nichtmetallatomen X über den Flächen oder von zwölf X -Atomen über den Kanten umgeben, so dass M_6X_8 - oder M_6X_{12} -Cluster entstehen (Abbildung 3.1). Über deren Ecken können sich zudem weitere X -Atome befinden.

Nun können diese Cluster über verschiedene Atome miteinander verknüpft werden, so dass eine vielfältige und sehr variable Strukturchemie an Clusterverbindungen entsteht. Zum einen können die einzelnen Cluster über die Nichtmetallatome zwischen ihnen auf unterschiedliche Weise verbrückt werden. Um dies zu systematisieren wurde bereits früh von Schäfer und Schnering eine Nomenklatur eingeführt [4]. Es wird zwischen folgenden vier X -Atomen unterschieden: 1.) ausschließlich über eine Kante an einen Cluster, also innen gebunden, X^i ; 2.) über jeweils eine Kante oder eine Fläche zwischen zwei Clustern innen-innen verbrückend, X^{i-i} ; 3.) über eine Kante oder eine Fläche und eine Ecke innen-außen (oder umgekehrt) verbrückend, X^{i-a} oder X^{a-i} ; 4.) über je eine Ecke außen-außen verbrückend, X^{a-a} . Insbesondere bei den beiden letzten Varianten können in seltenen Fällen auch mehr als zwei Cluster durch lediglich ein Nichtmetallatom miteinander verknüpft werden, wie dies am Beispiel der in Kapitel 3.1.3. vorgestellten Struktur gezeigt wird. Bei steigendem Metallgehalt der Verbindungen können die Cluster auch über M -Ecken, M - M -Kanten und/oder M - M - M -Flächen zu Verbänden kondensiert sein. Die eindimensionale Verknüpfung führt über Doppel- oder Dreieroktaedern bis zur unendlichen Kette. Eine Verbindung in zwei Dimensionen ergibt Bänder oder Schichten, in drei Dimensionen schließlich Netzwerke oder verschachtelte Strukturen.

¹ In diesem Kapitel wird aufgrund der großen Anzahl an relevanten Publikationen auf die Literaturstellen für jede einzelne Verbindung verzichtet. Es sei u.a. auf die Übersichtsartikel [1], [6], [8] verwiesen.

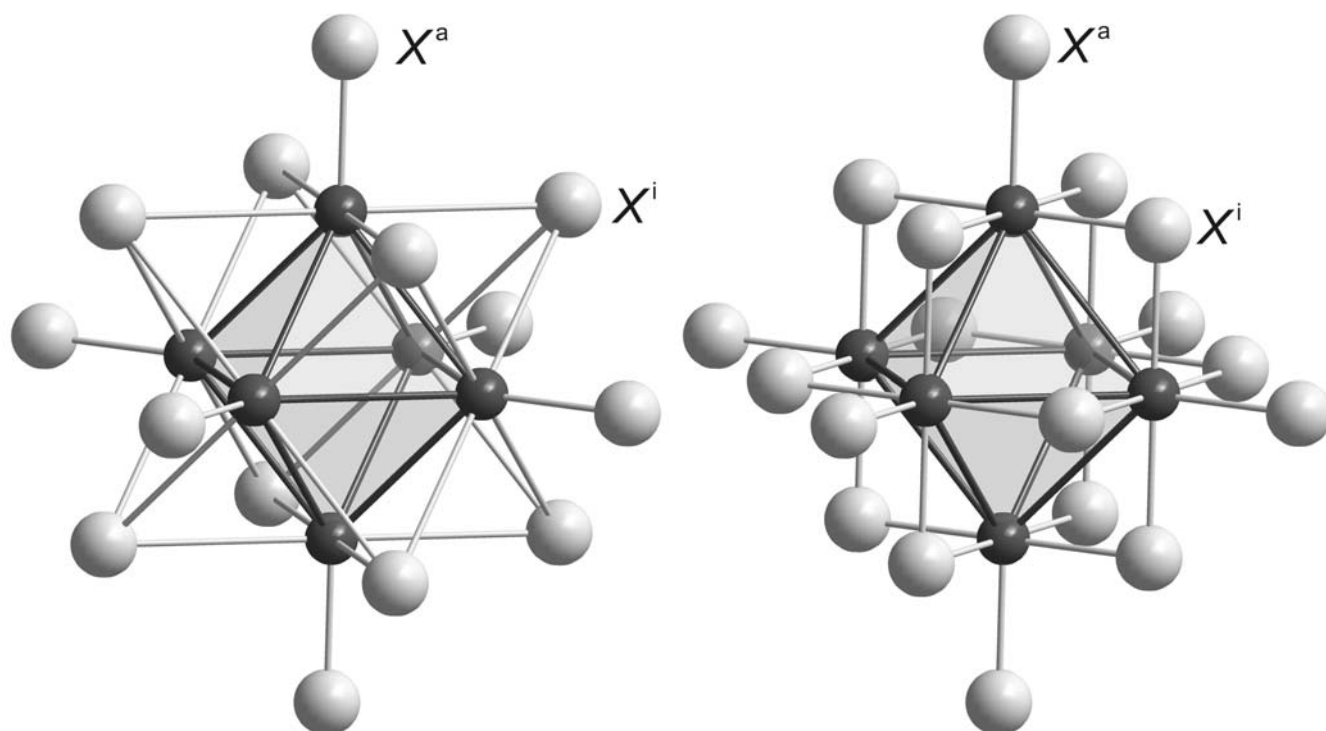


Abbildung 3.1: $M_6X^i_8X^a_6$ - (links) und $M_6X^i_{12}X^a_6$ -Clustereinheiten (rechts)

In vielen theoretischen Betrachtungen wurde die chemische Bindung in diesen Clusterverbindungen untersucht. Im Falle der diskreten M_6X_8 - oder M_6X_{12} -Cluster sind an jedes Metallatom vier innen verknüpfende X^i -Atome gebunden. Für diese Bindungen stehen die s-, p-, und d_{xy} -Orbitale des Übergangsmetalls zur Verfügung, während die übrigen vier d-Orbitale zu einem vierfach entarteten Zustand mischen. Dieser führt zur Bildung von zwölf 2-Elektronen-2-Zentren-Bindungen beim M_6X_8 - bzw. acht 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen beim M_6X_{12} -Cluster. Mit diesen 24 Gerüstelektronen pro Cluster beim M_6X_8 -Typ bzw. 16 beim M_6X_{12} -Typ ist das Valenzband vollständig aufgefüllt, wobei zur Stabilität auch weniger Elektronen ausreichen würden. Die dieser Arbeit zugrundeliegenden Seltenerdmetalle besitzen eine so geringe Valenzelektronenzahl, dass der M_6X_{12} -Typ fast ausschließlich auftritt. Dennoch stehen, von wenigen Ausnahmen abgesehen, so wenige Elektronen zur Verfügung, dass eine Stabilisierung durch Interstitialatome Z nötig ist. Dafür kommen diverse Nichtmetalle genauso in Frage wie Halb- oder Übergangsmetalle. Diese bilden starke M - Z -Bindungen aus und stabilisieren dadurch den Cluster auf Kosten schwacher M - M -Bindungen. Für die Synthesen in der vorliegenden Arbeit wurden als interstitielle Komponenten in erster Linie Kohlenstoff und Stickstoff eingesetzt.

Bei einer Vielzahl der untersuchten Verbindungen trifft es zu, dass die Summe der X - und Z -Atome einer (teilweise leicht verzerrten) kubisch dichtesten Packung entspricht. Die jeweiligen Strukturen unterscheiden sich dann hauptsächlich in der Lage der Metallatome, die auf die Oktaederlücken um die Z -Atome herum verteilt sind. Diese Sicht auf den NaCl-Strukturtyp

betont den partiell ionischen Charakter dieser Verbindungen. Zwar ergeben sich nach dem Zintl-Klemm-Konzept hohe formale Ladungen, die infolge starker kovalenter Wechselwirkungen nur eingeschränkt den Bindungscharakter beschreiben können. Doch obwohl diese ionische Formulierung nicht den realen Ladungen entspricht, stellt sie ein zuverlässiges Mittel dar, die Zahl der Überschusselektronen in Metall-Metall-bindenden Zuständen und die Elektronenbilanz als Ganzes zu bestimmen. In dieser „Zählart“ wird den Metallatomen die Oxidationsstufe +3, den X-Atomen -1, Ethanid-Molekülen C₂ -6, isolierten C-Atomen -4 und N-Atomen -3 zugeordnet. Die Elektronenbilanz und das Ausmaß bzw. die Form der Umgebung der M₆-Einheiten beeinflussen maßgeblich die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen. Im Falle vollständiger Umhüllung handelt es sich grundsätzlich um Isolatoren oder Halbleiter, unabhängig davon, ob die Metall-Metall-bindenden Zustände im Cluster partiell besetzt sind, was eine wesentliche Voraussetzung für metallische Leitfähigkeit darstellt. Die zunehmende Verbrückung und die Annäherung der M₆-Cluster führt schließlich zum metallischen Zustand. Es soll noch betont werden, dass die hier getroffenen Feststellungen über den M₆X₁₂-Cluster für einen Großteil der reduzierten, metallreichen Seltenerdmetallhalogenide zutrifft, daneben aber noch andere Topologien und Verknüpfungsvarianten auftreten. So widmet sich das Kapitel 3.2. ausschließlich Verbindungen, die isolierte M₄-Einheiten oder deren Kondensate als Strukturmotiv enthalten. Des Weiteren können auch (überkappte) trigonale Prismen oder andere Polyederformen auftreten.

3.1.2. Homologe Clusterreihe

Bereits vor einigen Jahren wurde mit den Oxomolybdaten eine homologe Reihe gefunden, die sukzessive um immer mehr Glieder erweitert werden konnte. So sind von der allgemeinen Reihe [Mo_{4n+2}O_{6n+4}]⁽ⁿ⁺³⁾⁻ die Verbindungen für n = 1-6 bekannt, die aus jeweils n Mo₆O₁₂-Clustern zusammengesetzt sind. Die Cluster sind über trans-ständige Kanten linear miteinander verknüpft. Über deren freien Kanten befinden sich die Sauerstoffatome. Außerdem ist die polymere Kette AMo₄O₆ für n = ∞ gefunden worden. Als Gegenkation fungieren sowohl bei den polymeren als auch bei den mono- und oligomeren Vertretern Alkali-, Erdalkali-, Triel- oder Tetrelmetalle, beispielsweise Indium, mit dem ein Großteil dieser Verbindungen als In_{n+1}Mo_{4n+2}O_{6n+4} realisiert wurde. Elektronenmikroskopische Untersuchungen an diesen Substanzen haben gezeigt, dass in der Realstruktur Stapelfehlernordnungen vorkommen, bei denen z.B. (Mo₆)₅-Clusterreihen durch alternierende Stapelfolgen von (Mo₆)₄- und (Mo₆)₆-Clustern substituiert sind [13]. Dabei treten sie in regelmäßiger Reihenfolge auf, so dass die Gesamtsummenformel gewahrt bleibt.

Auch auf dem Gebiet der Seltenerdmetallcarbidgehalogenide sind seit geraumer Zeit Strukturen mit diskreten Einzel- oder Doppeloktaedern bekannt, beispielsweise Ln₆(C₂)X₁₀ und Ln₆(C₂)X₁₁ mit

isolierten Clustern oder $Ln_6(C_2)_2X_{15-18}$ mit Doppeloktaedern. Auch existieren u.a. mit $Ln_4(C_2)X_6$ und $Ln_4(C_x)X_5$ mehrere Beispiele für die unendliche Kette. Somit lassen sich für diese Verbindungsklasse ebenfalls mehrere homologe Reihen postulieren. Auf eine spezielle möchte ich im Folgenden besonders eingehen, da für sie vor wenigen Jahren und nach ausgiebiger Suche erstmals ein Glied mit $n = 3$ gefunden wurde und sie seitdem Gegenstand einiger Untersuchungen geworden ist. Es handelt sich um $Ln_{4n+2}(C_2)_nX_{5n+5}$, wobei ausschließlich Vertreter mit den frühen Seltenerdmetallen Lanthan und Cer für Ln sowie Brom und Iod als Halogene synthetisiert werden konnten (vgl. Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: Bekannte Glieder der homologen Clusterreihe mit Lanthan und Cer

	$La_{4n+2}(C_2)_nX_{5n+5}$		$Ce_{4n+2}(C_2)_nX_{5n+5}$	
$n = 1$	$La_6(C_2)Br_{10}$	$La_6(C_2)I_{10}$ [48]	$Ce_6(C_2)Br_{10}$	$Ce_6(C_2)I_{10}$ [48]
$n = 2$	–	$La_{10}(C_2)_2I_{15}$ [48]	$Ce_{10}(C_2)_2Br_{15}$	–
$n = 3$	–	$La_{14}(C_2)_3I_{20}$ [49]	$Ce_{14}(C_2)_3Br_{20}$	$Ce_{14}(C_2)_3I_{20}$
$n = \infty$	$La_4(C_2)Br_5$	$La_4(C_2)I_5$ [50]	$Ce_4(C_2)Br_5$	$Ce_4(C_2)I_5$

Bislang sind noch nicht alle Glieder für jede der Elementkombinationen bekannt, da sich deren Synthese aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit und der stöchiometrischen Nähe zu ähnlichen Phasen durchaus schwierig gestalten kann.

Bei geringfügiger Abweichung von der idealen Synthesetemperatur können sich aber nicht nur Produktgemenge bilden, sondern es kann auch zu charakteristischen Fehlordnungen in den Kristallen kommen, was sich bereits an Röntgeneinkristallmessungen feststellen lässt. Zur genauen Analyse wurde jedoch die Elektronenmikroskopie benutzt, die eine große Vielfalt an Verwachsungs- und Fehlordnungsvarianten aufzeigte. Dazu wurde sukzessive eine Reihe von Untersuchungen an bei verschiedenen Temperaturen synthetisierten Proben durchgeführt. Als Gesamtergebnis lässt sich feststellen, dass systematische und ungeordnete Verwachsungen, Einschübe und alternierende Kettenlängen auftreten können. Ein Teil dieser Ergebnisse ist bereits publiziert [51]; die an den von mir präparierten Proben aufgetretenen Fehlordnungen werden im Zusammenhang mit der jeweiligen Verbindung diskutiert. An dieser Stelle soll aber auf die bereits bei den Oxomolybdaten aufgetretenen Verwachsungen von Clustern unterschiedlicher Länge näher eingegangen werden. Während sich dort die Einschübe bezüglich der Summenformel kompensieren oder aus großen Bereichen eines anderen Clusterglieds bestehen, findet man bei den Seltenerdverbindungen Bereiche mit Mischungen von Clustern mit $n = 1, 2$ und 3 sowie Einschübe von länger-kettigen Komponenten. Diese treten in den überwiegenden Fällen in der Struktur mit der Idealzusammensetzung $Ln_{14}(C_2)_3X_{20}$ auf und können eine Kettenlänge von $n = 4$ bis ∞ erreichen, wobei bereits zahlreiche Längen von beispielsweise $n = 8$,

10 oder 20 gefunden wurden. Auf einen prinzipiellen Unterschied muss in diesem Zusammenhang noch hingewiesen werden: Während es sich bei den Clustern in den Oxomolybdaten um Anionen handelt, die in einer bestimmten Art untereinander verknüpft sein müssen, um die Anordnung der Kationen zu ermöglichen, sind die Cluster der Carbidhalogenide neutral. Dies ist die Grundlage für variable Verknüpfungsmuster, die sich auch im Auftreten von drei verschiedenen homologen Reihen äußert.

Es stellen sich in der Folge zwei Fragen: Handelt es sich bei den Einschüben in der Tat um andere Glieder der Kette oder müssen sie als Bruchstücke der unendlichen Kette betrachtet werden? Schließlich wurde während sämtlicher Untersuchungen noch in keinem Beispiel eine direkte Verknüpfung zweier längerer Abschnitte geschweige denn ein größerer Bereich beobachtet, so wie es für die Cluster mit $n = 1 - 3$ üblich ist. Handelt es sich um Zufall oder steckt eine Systematik dahinter, dass es aus strukturellen Gründen lediglich ein Einschub vorliegt?

Die zweite wesentliche Frage ergibt sich zwangsläufig daraus: Ist es möglich, die in der Elektronenmikroskopie beobachteten längeren Glieder als „bulk-Material“, d.h. in Form von Einkristallen zu präparieren?

Mit diesen Fragestellungen habe ich meine Dissertation begonnen und nach höheren Homologen der Reihe gesucht.

Die ersten Versuche wurden mit der am besten untersuchten Elementkombination Lanthan-Iod unternommen, von der bereits Verbindungen mit $n = 1, 2, 3, \infty$ bekannt waren. Es wurden stöchiometrische Ansätze für die Verbindungen mit $n = 4$ und 5 sowohl als Pulver als auch als Pulverpressling, für den gefeilte Metallspäne eingesetzt werden, eingewogen, und die Proben bei den für die anderen Verbindungen ermittelten Reaktionstemperaturen von ca. 900°C getempert. Als Produkte erhielt man teilweise röntgenrein, teilweise gemischt, das homologe Glied mit $n = 3$, die unendliche Kette $\text{La}_4\text{C}_2\text{I}_5$, die tendenziell bevorzugt bei höheren Temperaturen gebildet wird, sowie $\text{La}_7(\text{C}_2)\text{I}_{12}$. Daraufhin wurden Versuche mit diversen Temperaturprogrammen unternommen, wobei die Probe mit einem Gradienten oder in Kaskaden aufgeheizt, bei der Endtemperatur gehalten und anschließend langsam abgekühlt wurde. Da hierbei ebenfalls ausschließlich die obigen Verbindungen entstanden, wurden reine Proben von $\text{La}_{14}(\text{C}_2)_3\text{I}_{20}$ mit den nötigen Eduktmengen für das nächste Homologe zu einer Tablette verpresst und erneut getempert. Doch dabei wurde wieder einmal bestätigt, dass sich einmal gebildete Strukturen der Seltenerdmetallcarbidgehalogenide durch neuerliches Tempern nicht mehr umbilden.

Weiterhin wurden andere Elementkombinationen in Betracht gezogen. Die Substitution von Kohlenstoff gegen Silizium führte zu bereits bekannten Schichtverbindungen. Einen ersten Erfolg brachte der Austausch des Seltenerdmetalls gegen Praseodym. Auch in diesem System Pr-I-C existiert das Homologe mit $n = 3$, das zudem röntgenrein und in einem größeren Temperaturbereich synthetisiert werden kann.

Aus einem stöchiometrischen Ansatz aus Praseodym-Metallstücken, PrI_3 und Graphit konnten nach 13tägigem Tempern bei 930°C schwarze, metallisch glänzende Polyeder erhalten werden, die bei mechanischer Belastung in Schichten zerfallen. Das Produkt wurde entsprechend der Guinieraufnahme röntgenrein erhalten. Anhand eines ausgewählten Einkristalls konnten mittels Röntgenanalyse die in Tabelle 3.2 angegebenen Daten erhalten werden.

Tabelle 3.2: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $\text{Pr}_{14}(\text{C}_2)_3\text{I}_{20}$

Summenformel	$\text{Pr}_{14}(\text{C}_2)_3\text{I}_{20}$
Molmasse	4582.80 g/mol
Farbe, Form	schwarz, Polyeder
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 9.663(2)$ Å, $b = 11.619(2)$ Å, $c = 13.866(3)$ Å, $\alpha = 80.31(3)^\circ$, $\beta = 71.79(3)^\circ$, $\gamma = 65.90(3)^\circ$
Zellvolumen	1348.5(5) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	1
Berechnete Dichte	5.643 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	23.825 mm ⁻¹
F(000)	1922
Kristallgröße (in mm)	0.18 × 0.18 × 0.10
Diffraktometer	IPDS II
Gemessener ϑ -Bereich	$2.40^\circ \leq \vartheta \leq 32.03^\circ$
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 12$, $-15 \leq k \leq 15$, $-18 \leq l \leq 17$
Anzahl d. gemessenen Reflexe / unabhängig	12689 / 6557
Absorptionskorrektur	numerisch
Max., min. Transmission	0.2107, 0.1109
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix-least-squares für F^2
Daten / Parameter	6557 / 83
Goodness-of-Fit für F^2	1.044
R-Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0787$, $wR2 = 0.1734$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1364$, $wR2 = 0.1943$
Größtes Maximum / Minimum	6.093 / - 4.467 e.Å ⁻³

Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter sind der Tabelle A-3.1 und A-3.2 im Anhang zu entnehmen.

Des Weiteren konnte aus einem Ansatz aus Praseodym, PrI_3 und Graphit, der auf $\text{Pr}_{10}\text{C}_4\text{I}_{16}$ eingewogen war, $\text{Pr}_6(\text{C}_2)\text{I}_{10}$ für $n = 1$ als Hauptprodukt synthetisiert werden. Es entstand neben

$\text{Pr}_7(\text{C}_2)\text{I}_{12}$ nach 47 Tagen bei 815°C in Form schwarzer Einkristalle mit silbernem Glanz, die schichtartig zerfallen. In Tabelle 3.3 sind die Daten aus der Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls angegeben. Die Atomkoordinaten, Temperaturfaktoren und Abstände finden sich in Tabelle A-3.3, A-3.4 und A-3.5 im Anhang.

Tabelle 3.3: *Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $\text{Pr}_6(\text{C}_2)\text{I}_{10}$*

Summenformel	$\text{Pr}_6(\text{C}_2)\text{I}_{10}$
Molmasse	2138.48 g/mol
Farbe, Form	schwarz, Quader
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P-1$
Zelldimensionen	$a = 7.866(2)$ Å, $b = 9.598(2)$ Å, $c = 9.657(2)$ Å, $\alpha = 107.56(3)^\circ$, $\beta = 97.28(3)^\circ$, $\gamma = 105.11(3)^\circ$
Zellvolumen	654.1(2) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	1
Berechnete Dichte	5.429 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	22.736 mm ⁻¹
F(000)	896
Kristallgröße (in mm)	0.12 × 0.11 × 0.10
Diffraktometer	IPDS II
Gemessener ϑ -Bereich	$2.63^\circ \leq \vartheta \leq 31.80^\circ$
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 10$, $-13 \leq k \leq 13$, $-13 \leq l \leq 13$
Anzahl d. gemessenen Reflexe / unabhängig	12241 / 3469
Absorptionskorrektur	numerisch
Max., min. Transmission	0.2400, 0.1514
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix-least-squares für F^2
Daten / Parameter	3469 / 83
Goodness-of-Fit für F^2	1.026
R-Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0449$, $wR2 = 0.1042$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0632$, $wR2 = 0.1108$
Größtes Maximum / Minimum	3.306 / -2.603 e·Å ⁻³

Aber auch in diesem System konnten keine höheren Homologen gefunden werden. Daraufhin wurde Brom anstatt Iod verwendet, in der Hoffnung, dass dieses kleinere Ion geringere Abstände zwischen den Clustereinheiten ermöglicht. Dabei konnten die ersten drei Homologen allesamt in hohen Ausbeuten erhalten werden. Sie wurden jeweils durch stöchiometrische Einwaagen von Praseodym-Metallstücken, PrBr_3 und Graphit nach Tempern erhalten. $\text{Pr}_6(\text{C}_2)\text{Br}_{10}$ entstand nach 17 Tagen bei 850°C mit einer Ausbeute von ca. 90%, $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{15}$ nach 24 Tagen bei 835°C mit ca. 80% Ausbeute und $\text{Pr}_{14}(\text{C}_2)_3\text{Br}_{20}$ nach 23 Tagen bei 850°C ebenfalls mit 80% Ausbeute. Alle drei Verbindungen fielen in Form schwarzer, metallisch glänzender Einkristalle an, die, typisch für diese Substanzklasse, in Schichten aufblättern. Die Substanzen konnten nicht phasenrein

präpariert werden. Bei allen Synthesen bildete sich bis zu 20% $\text{Pr}_4(\text{C}_2)_{1-x}\text{Br}_5$ als Nebenprodukt, obwohl die Synthesetemperaturen bewusst niedrig gewählt wurden. In manchen Ansätzen lagen zudem $\text{Pr}_6(\text{C}_2)\text{Br}_{10}$ und $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{15}$ nebeneinander vor, aber niemals gemeinsam mit $\text{Pr}_{14}(\text{C}_2)_3\text{Br}_{20}$. Alle Anfangsglieder der homologen Reihe kristallisieren im triklinen System in $P-1$. Die kristallografischen Daten in der gemeinsamen Tabelle 3.4 sowie im Anhang (Tabelle A-3.6, A-3.7 und A-3.8) stammen allesamt von ausgewählten Einkristallen.

Tabelle 3.4: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $\text{Pr}_6(\text{C}_2)\text{Br}_{10}$, $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{15}$ und $\text{Pr}_{14}(\text{C}_2)_3\text{Br}_{20}$

Summenformel	$\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Br}_{10}$	$\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{15}$	$\text{Pr}_{14}(\text{C}_2)_3\text{Br}_{20}$
Molmasse	1668.58 g/mol	2655.79 g/mol	3643.00 g/mol
Farbe, Form	schwarz, polyedrisch	silber, polyedrisch	schwarz, polyedrisch
Temperatur	293(2) K	293(2) K	293(2) K
Wellenlänge	0.56086 Å (AgK α)	0.71073 Å (MoK α)	0.71073 Å (MoK α)
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P-1$	$P-1$	$P-1$
Zelldimensionen	$a = 7.571(2)$ Å, $b = 9.004(2)$ Å, $c = 9.062(2)$ Å, $\alpha = 108.57(3)^\circ$, $\beta = 97.77(3)^\circ$, $\gamma = 106.28(3)^\circ$	$a = 9.098(2)$ Å, $b = 10.127(2)$ Å, $c = 10.965(2)$ Å, $\alpha = 70.38(3)^\circ$, $\beta = 66.31(3)^\circ$, $\gamma = 70.84(3)^\circ$	$a = 9.054(2)$ Å, $b = 10.935(2)$ Å, $c = 13.352(3)$ Å, $\alpha = 86.27(3)^\circ$, $\beta = 72.57(3)^\circ$, $\gamma = 66.88(3)^\circ$
Zellvolumen	544.79(19) Å ³	849.3(3) Å ³	1157.8(4) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	1	1	1
Berechnete Dichte	5.086 g/cm ³	5.193 g/cm ³	5.225 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	16.762 mm ⁻¹	31.679 mm ⁻¹	31.669 mm ⁻¹
$F(000)$	716	1139	1562
Kristallgröße (in mm)	0.24 × 0.16 × 0.12	0.10 × 0.08 × 0.06	0.18 × 0.14 × 0.12
Diffraktometer	IPDS I	IPDS II	IPDS II
Gemessener ϑ -Bereich	2.60° ≤ ϑ ≤ 27.50°	3.36° ≤ ϑ ≤ 24.99°	2.51° ≤ ϑ ≤ 28.50°
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 14	-10 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 12, -13 ≤ l ≤ 13	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 17
Anzahl d. gemessenen Reflexe / unabhängig	18628 / 4716	10609 / 2973	20850 / 5863
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch
Max., min. Transmission	0.3199, 0.1689	0.1155, 0.0318	0.1571, 0.0649
Strukturlösung	Direkte Methoden	Direkte Methoden	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix-least-squares für F^2	Vollmatrix-least-squares für F^2	Vollmatrix-least-squares für F^2
Daten / Parameter	4716 / 83	2973 / 134	5863 / 167
Goodness-of-Fit für F^2	1.180	1.200	1.009
R -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0442$, $wR2 = 0.1080$	$R1 = 0.0379$, $wR2 = 0.0577$	$R1 = 0.0571$, $wR2 = 0.1111$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0603$, $wR2 = 0.1132$	$R1 = 0.0525$, $wR2 = 0.0602$	$R1 = 0.0890$, $wR2 = 0.1204$
Größtes Maximum / Minimum	3.115 / -3.454 e.Å ⁻³	1.274 / -1.325 e.Å ⁻³	4.150 / -3.050 e.Å ⁻³

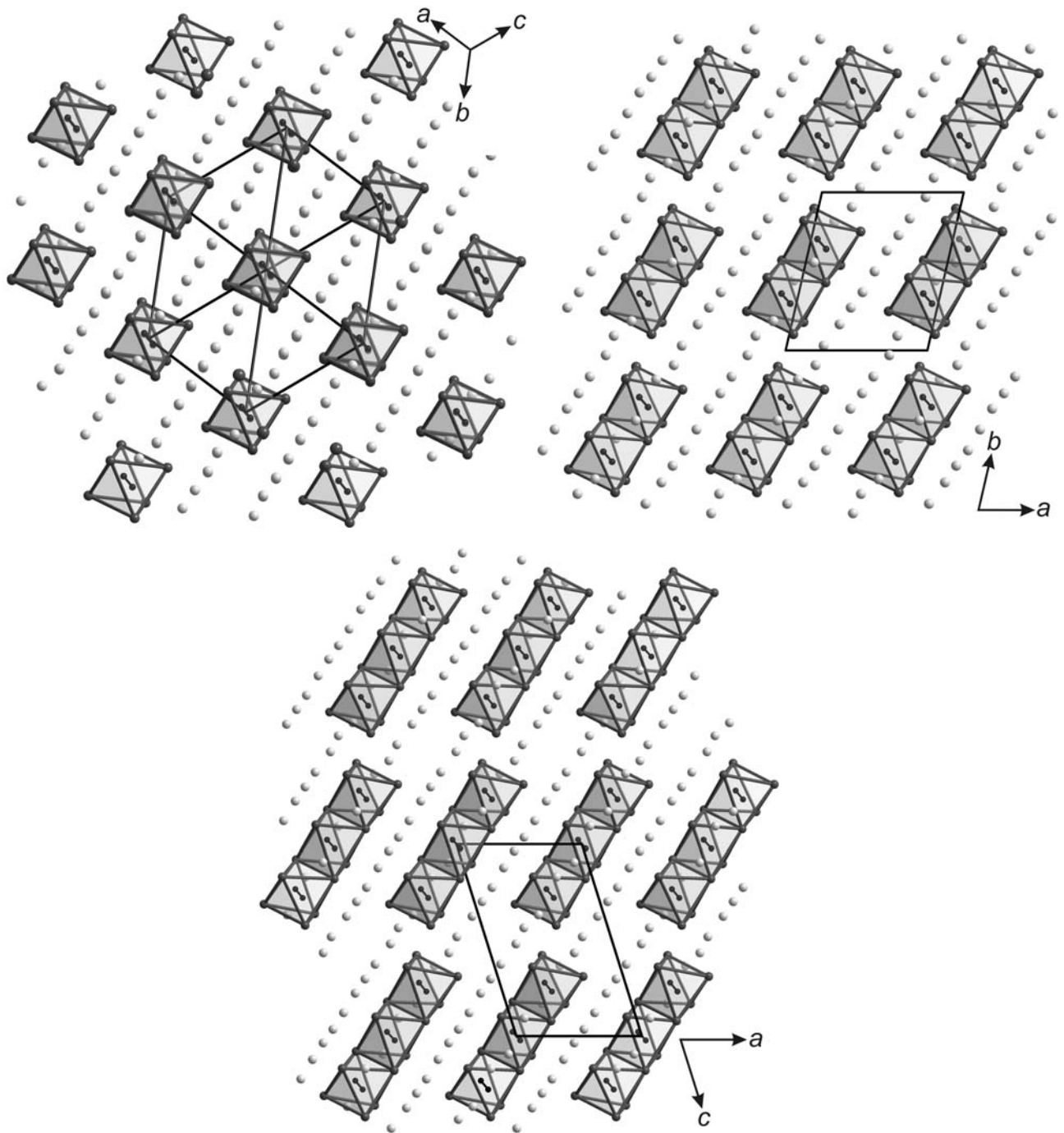


Abbildung 3.2: Projektionen der Kristallstrukturen von $\text{Pr}_6(\text{C}_2)\text{Br}_{10}$ entlang ca. $[111]$ (links), $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{15}$ entlang $[001]$ (rechts) und $\text{Pr}_{14}(\text{C}_2)_3\text{Br}_{20}$ entlang $[010]$ (Mitte).

Bisher wurden die Struktur und die Verknüpfung der Clusterverbindungen noch nicht näher erläutert. Das soll an dieser Stelle durch einen Vergleich der drei ähnlichen, aber dennoch deutlich verschiedenen Strukturen nachgeholt werden.

Die Gitterkonstanten der Elementarzellen aller drei sind als Standardaufstellung entsprechend der Achslänge aufgeführt. Um sie jedoch besser miteinander vergleichen zu können, wurde die Standardaufstellung von $\text{Pr}_6(\text{C}_2)\text{Br}_{10}$ mittels der Matrix $(-1 \ -1 \ 0 \ 0 \ -1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1)$ umgestellt, so

dass als neue Aufstellung $a = 7.571(2) \text{ \AA}$, $b = 10.009(2) \text{ \AA}$, $c = 9.062(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 67.13(3)^\circ$, $\beta = 82.23(3)^\circ$, $\gamma = 59.72(3)^\circ$ resultiert.

Dadurch wird eine der Achsen ungefähr 10 \AA lang, während deren Länge bei den beiden anderen Verbindungen ca. 10.9 \AA beträgt. Ein Winkel ist mit ca. 67° und eine weitere Achse mit $9.05 - 9.09 \text{ \AA}$ bei allen drei Strukturen nahezu identisch. Die dritte Achse ändert sich nun durch die Erhöhung der Kettenlänge kontinuierlich um ca. 2.5 \AA pro zusätzlichem Oktaeder in der Clusterkette. Diese recht umfangreichen Änderungen in den Gitterparametern werden durch die Lage der Oktaeder in der Elementarzelle verursacht. Diese liegen nämlich nicht parallel zu einer Achse, sondern in schräger, nicht ausgezeichneter Richtung in der ohnehin triklinen Elementarzelle. Trotzdem gelten die obigen Gesetzmäßigkeiten bezüglich gleicher oder sich gleichmäßig ändernder Parameter in der homologen Reihe bei allen Elementkombinationen (mit leicht abweichenden Werten).

Die Kristallstruktur der drei Anfangsglieder kann als eine Anordnung von versetzten Clusterreihen betrachtet werden, deren Einheiten aus isolierten oder über gemeinsame Kanten kondensierten Doppel- bzw. Dreifachoktaedern bestehen. In der Abbildung 3.2 sind deren Strukturen als Projektionen entlang der ihnen gemeinsamen, aber verschieden bezeichneten Achse mit 10.9 bzw. 10.0 \AA Länge gezeigt. Darin sind die Bromatome in diagonalen Reihen ausgerichtet, die von den C_2 -Hanteln unterbrochen werden, welche orthogonal zu diesen Reihen orientiert sind. Diese C_2 -Einheiten werden von den Ln_6 -Oktaedern umgeben. Die resultierenden Clustereinheiten sind alternierend und analog zu A-B-Schichten angeordnet, wie dies in der Abbildung 3.3 zu erkennen ist.

Sämtliche Praseodym-Atome sind über Brom-Atome mit benachbarten Clustern verknüpft. Die Erläuterung des Verknüpfungsmusters erfolgt hier im Detail für die Homologen mit $n = 1$ und 3 . Die homologe Reihe kann allgemein unter Berücksichtigung der Verknüpfung mit der Formel $Ln_{4n+2}(C_2)_n X_{4n+4}^i X_e^{i-i} X_s^{i-i} (2n-2)/2$ beschrieben werden. Dabei werden die innen-innen-verknüpfenden Halogenatome noch in endständig (e) und seitlich (s) verknüpfend unterschieden. Zu den mit dem Index i versehenen Atomen werden sowohl innen-außen-/außen-innen- als auch nur an einen Cluster gebundene und somit innen-verbrückende Halogenatome gezählt.

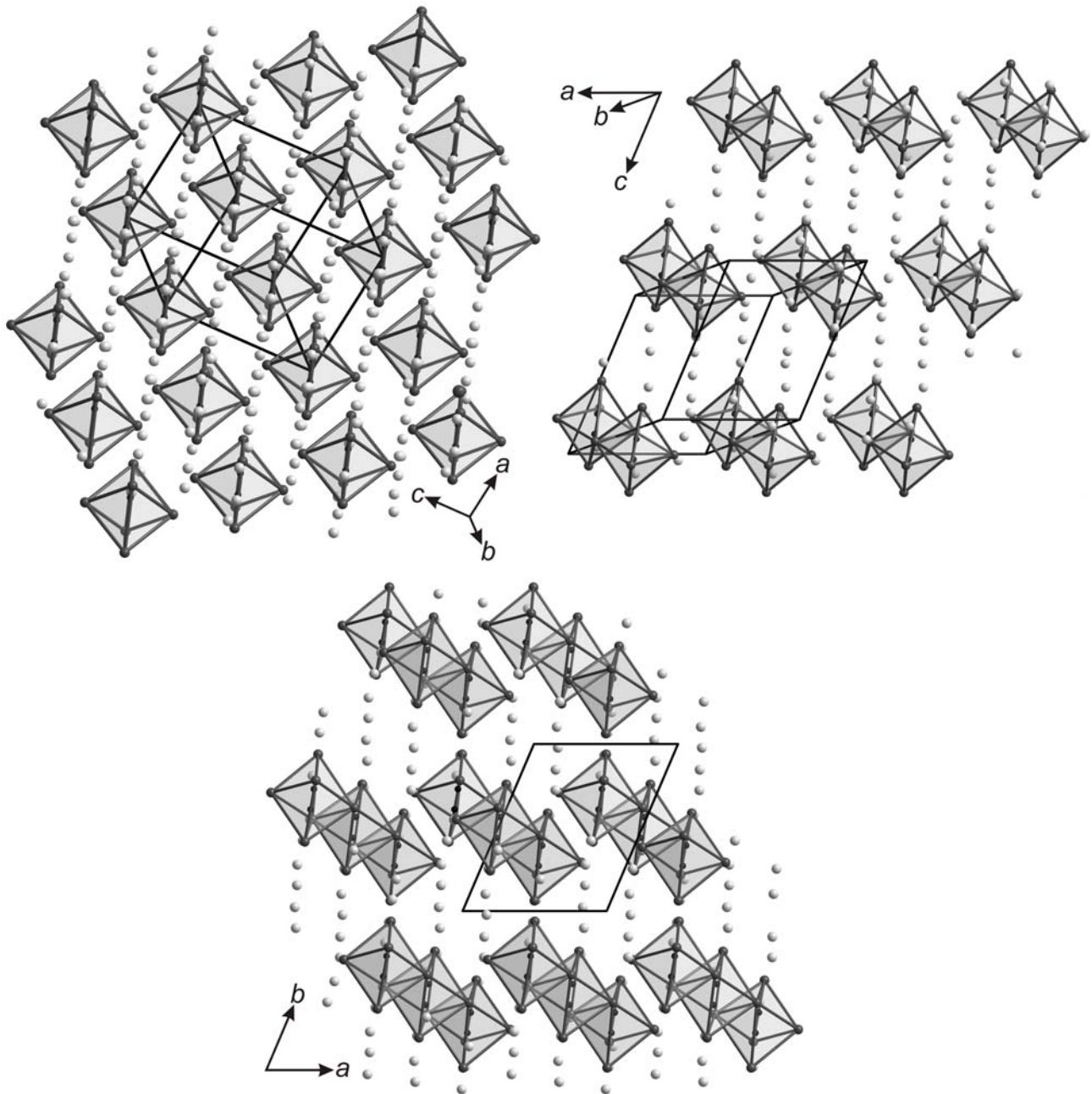


Abbildung 3.3: Projektionen der Kristallstrukturen von $\text{Pr}_6(\text{C}_2)\text{Br}_{10}$ entlang $[121]$ (links), $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{15}$ entlang ca. $[6 -10 3]$ (rechts) und $\text{Pr}_{14}(\text{C}_2)_3\text{Br}_{20}$ entlang $[001]$ (Mitte).

Im Falle der Verbindung $\text{Pr}_6(\text{C}_2)\text{Br}_{10}$ gehören zwei Brom-Atome ausschließlich zu einem Cluster, vier davon sind über je zwei Kanten gebunden und die übrigen zwölf über Kanten und Ecken, womit sich in Summe $\text{Pr}_6(\text{C}_2)\text{Br}_2^i\text{Br}_{6/2}^{i-a}\text{Br}_{6/2}^{a-i}\text{Br}_e^{i-i/4/2}$ ergibt.

Geht man nun zum Dreifachoktaeder über, so kommen in direkter Umgebung des Clusters sechzehn Halogenatome hinzu, so dass es insgesamt 34 werden. Von diesen sechzehn sind vier weitere nicht verbrückend, vier ausschließlich über Kanten verknüpft und die restlichen acht über Kanten und Ecken. Somit erhält man für das dritte Glied der Reihe im Detail die Summenformel $\text{Pr}_{14}(\text{C}_2)_3\text{Br}_6^i\text{Br}_{10/2}^{i-a}\text{Br}_{10/2}^{a-i}\text{Br}_e^{i-i/4/2}\text{Br}_s^{i-i/4/2}$.

Die Bindungsabstände zwischen Praseodym-Atomen liegen im Bereich von 3.33 bis 4.07 Å. Dabei treten die kürzesten in der Oktaedertaille auf, der verbindenden Kante zwischen zwei Oktaedern. Die längsten verbinden die Spitzenatome mit denen der verknüpfenden Kante. Im Gegensatz zu den reduzierten Oxomolybdaten, deren leere, diskrete Cluster-Anionen $[\text{Mo}_{4n+2}\text{O}_{6n+4}]^{(n+3)-}$ nur geringe Unterschiede in den Mo-Mo-Abständen aufweisen, wirkt hier eine abstoßende Kraft zwischen den hochgeladenen interstitiellen C_2^{6-} -Ionen der angrenzenden Oktaeder. Dieser Umstand stellt den ersten Grund für die signifikante Verzerrung der Ln_6 -Oktaeder dar. Verstärkt wird dieser Effekt noch durch die überschüssigen Valenzelektronen, die in der verknüpfenden Kante lokalisiert sind, wie frühere Rechnungen gezeigt haben [52].

Bei der Verbindung $\text{Pr}_6(\text{C}_2)\text{Br}_{10}$, die lediglich isolierte Oktaeder enthält, variieren diese Abstände zwischen 3.51 und 3.99 Å. Die Pr-Br-Abstände aller drei Verbindungen betragen 2.86 bis 3.18 Å. C-C-Bindungsabstände liegen zwischen 1.39 und 1.44 Å und damit im Bereich zwischen einer C-C-Einfachbindung im Ethanmolekül und einer -Doppelbindung im Ethenmolekül.

Elektronenmikroskopie

An einer Reihe von Proben, die homologe Clusterverbindungen unterschiedlicher Elementkombinationen als Hauptprodukt enthielten, wurden elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Im Folgenden wird nur eine Auswahl der bemerkenswertesten Aufnahmen mit Fehlordnungen gezeigt.

Abbildung 3.4 zeigt ein Beispiel für den plötzlichen Abbruch von Schichten der Cluster innerhalb der Struktur. Die unregelmäßig geformte Domäne in der HRTEM-Aufnahme in Abbildung 3.4 a) ist eingebettet in eine Matrix von kürzeren Clustern. Das simulierte Hochauflösungsbild (Abbildung 3.4 b) bei $\Delta f = -95$ nm wurde mit der Zonenachse [011] für die Verbindung $\text{La}_4(\text{C}_2)\text{I}_5$, dem Endglied der homologen Reihe, berechnet. Die Lanthan-Atome der Oktaeder entsprechen den hellen Kontrasten, und die Ketten heller Kontraste senkrecht zu a^* korrelieren letztlich mit der unendlichen Kette. Die Übereinstimmung der simulierten und der experimentellen Bilder unterstreicht, dass die unregelmäßig geformte Domäne als Näherung aus Anteilen der unendlichen Kette zusammengesetzt werden kann. Dies wird auch durch Fourier-Transformation in Abbildung 3.4 c) belegt, die in einem quadratischen Bereich innerhalb der Domäne berechnet wurde. Deren Peaks können in Kenntnis der Metrik von $\text{La}_4(\text{C}_2)\text{I}_5$ indiziert werden, wobei eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentellen d -Werten gefunden wird. Abbildung 3.4 d) schließlich zeigt ein anderes Beispiel für die Verwachsung langer Ketten innerhalb eines Kristallits. Die hellen Kontraste in der Aufnahme (Zonenachse $[-110]$) repräsentieren die Lücken zwischen den Schichten. Dadurch wird der Übergang einer Lage mit einer Kettenlänge von $n = 8$ in drei Lagen mit $n = 2$ offensichtlich erkennbar.

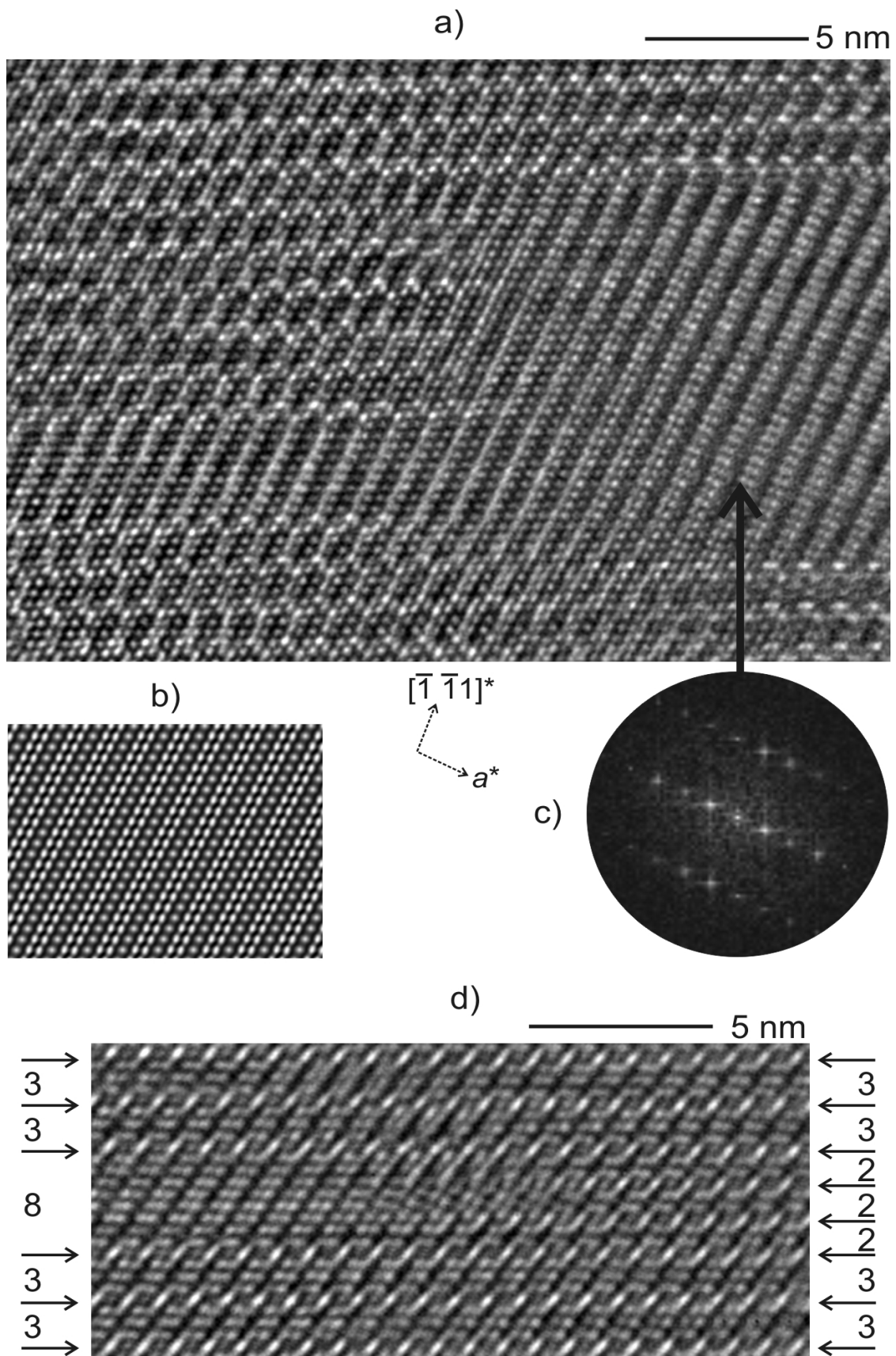


Abbildung 3.4: **a)** Unregelmäßig geformte Domäne mit langen Clustern (Nominalzusammensetzung $\text{La}_{14}(\text{C}_2)_3\text{I}_{20}$, die gestrichelten Achsen entsprechen der Metrik von $\text{La}_4(\text{C}_2)\text{I}_5$).
b) Simulierte Hochauflösungsabbildung für $\text{La}_4\text{C}_2\text{I}_5$ (Zonenachse $[011]$, $t = 2.8 \text{ nm}$, $\Delta f = -95 \text{ nm}$)
c) Fourier-Transformation
d) Hochauflösungsaufnahme (Zonenachse $[-110]$, $\Delta f \approx -55 \text{ nm}$)

Ein Beispiel für die erwähnte Verwachsung von Clustern aus Doppel- und Dreieroktaedern ist in Abbildung 3.5 gegeben. Die Einwaage besaß, wie der untersuchte Kristallit auch, die Zusammensetzung $\text{La}_{14}(\text{C}_2)_3\text{I}_{20}$ und ist aus Dreifachoktaedern aufgebaut. Im linken Teil der Abbildung wird die Struktur von vier kürzeren Reihen unterbrochen. Durch Abzählen der hellen senkrechten Streifen zwischen den weißen Ovalen zeigt sich, dass diese Reihen Zweieroktaeder enthalten und somit der Verbindung $\text{La}_{10}(\text{C}_2)_2\text{I}_{15}$ entsprechen.

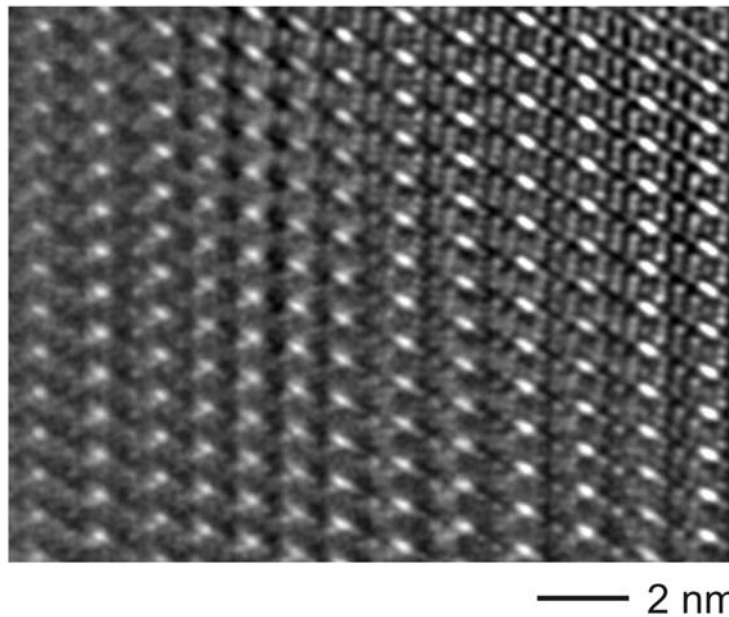
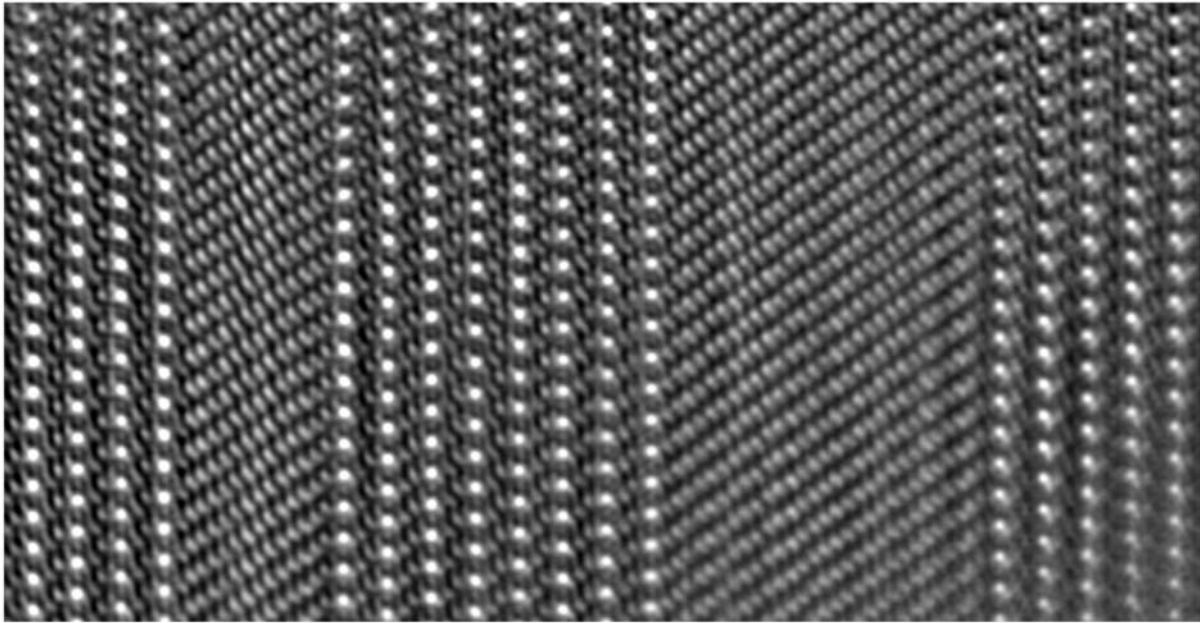


Abbildung 3.5: Hochauflösungsaufnahme von $\text{La}_{14}(\text{C}_2)_3\text{I}_{20}$ entlang $[-110]$, unterbrochen von vier Reihen $\text{La}_{10}(\text{C}_2)_2\text{I}_{15}$

Ein anderer Kristall aus derselben Probe zeigt eine Verwachsung mit deutlich längeren Clustern (Abbildung 3.6). Je nach Betrachtungsweise handelt es sich um ein Bruchstück der unendlichen Kette oder um eine Verwachsung mit einer Reihe eines Clusters mit mehr als drei Oktaedern. In jedem Falle besteht die linke Reihe aus 15, die rechte aus 25 direkt kondensierten Clustern, abzuzählen an den hellen Streifen zwischen den weißen Kontrasten. Dabei fällt auf, dass die Neigung dieser langen Reihen steiler verläuft als diejenige der regulären Dreiereinheiten, um diesen Einschub strukturell zu realisieren. Wie bei allen Einschüben von längeren Clustern mit $n > 3$ tritt lediglich eine Reihe auf, die beiderseits von Clustern bestehend aus drei Oktaedern flankiert ist. Somit ergibt sich kein Hinweis auf die Existenz von höheren Homologen in Form ganzer Einkristalle.

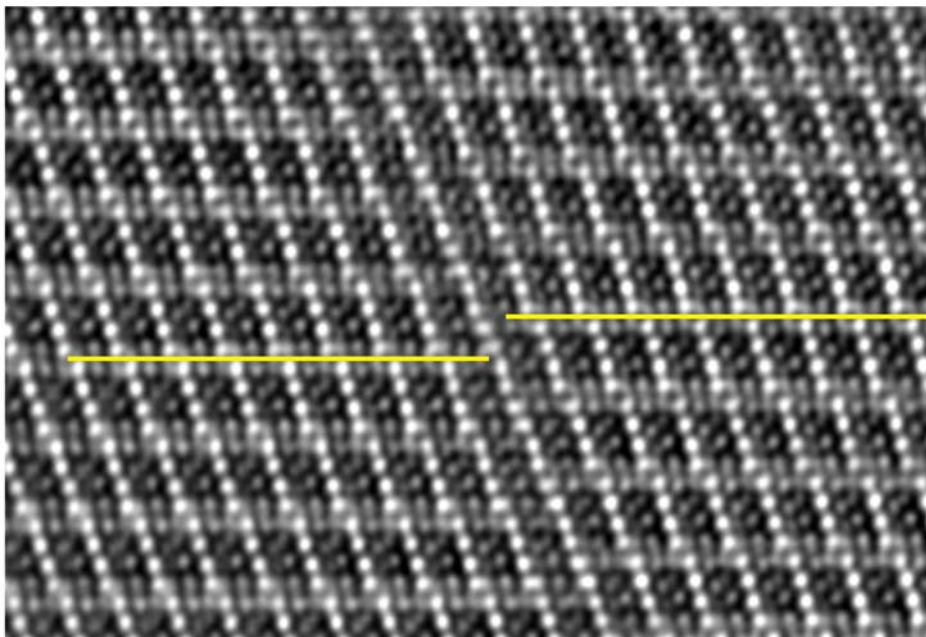
Eine andere Form der Fehlordnung als eine Verwachsung verschiedener Clusterlängen kann das Auftreten von Versetzungen innerhalb der Schichten sein, wie dies in Abbildung 3.7 gezeigt ist.



— 2 nm

Abbildung 3.6: Hochauflösungsaufnahme von $\text{La}_{14}(\text{C}_2)_3\text{I}_{20}$ entlang $[-110]$, unterbrochen von je einem Cluster mit 15 bzw. 25 Oktaedern.

Wie durch die gelben Balken angedeutet tritt etwa in der vertikalen Bildmitte eine Versetzung der geordneten Struktur auf. Dabei werden die Reihen um ziemlich genau die Hälfte von c verschoben, wobei die diagonal verlaufenden Reihen heller Kontraste weiterhin durchgängig verlaufen. Insbesondere dieses Beispiel zeigt, dass die Struktur nicht starr ist, sondern in vielfältiger Weise systematische Fehlordnungen erlaubt, ohne dass gravierende Asymmetrien oder Defekte die Folge wären.



— 2 nm

Abbildung 3.7: Hochauflösungsaufnahme von $\text{La}_{14}(\text{C}_2)_3\text{I}_{20}$ mit Versetzung entlang $[010]$

Da die präparativen Möglichkeiten erschöpft waren, wurden geometrische Konstruktionen zur Existenz höherer Homologe versucht, um evtl. ein Röntgendiffraktogramm zu simulieren. Dabei spielte die Synthese der ersten drei Glieder der Reihe und ihre Systematisierung der Änderung der Elementarzelle, wie oben beschrieben, eine wesentliche Rolle, da nunmehr eine plausible Gesetzmäßigkeit in der kontinuierlichen Veränderung der Gitterkonstanten gegeben ist. Dies sei am Beispiel der Praseodym-Bromid-Verbindungen noch einmal explizit erläutert:

- Eine Achse ist mit 10.0 Å bzw. 10.9 Å konstant ($\text{Pr}_6(\text{C}_2)\text{Br}_{10}$: 10.009(2) Å; $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{15}$: 10.965(2) Å; $\text{Pr}_{14}(\text{C}_2)_3\text{Br}_{20}$: 10.935(2) Å)
- Die zweite Achse ist mit < 9.1 Å nahezu konstant ($\text{Pr}_6(\text{C}_2)\text{Br}_{10}$: 9.062(2) Å; $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{15}$: 9.098(2) Å; $\text{Pr}_{14}(\text{C}_2)_3\text{Br}_{20}$: 9.054(2) Å)
- Ein Winkel ist mit ca. 67° konstant ($\text{Pr}_6(\text{C}_2)\text{Br}_{10}$: $67.13(3)^\circ$; $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{15}$: $66.31(3)^\circ$; $\text{Pr}_{14}(\text{C}_2)_3\text{Br}_{20}$: $66.88(3)^\circ$)
- Eine Achse nimmt um ca. $2.5 - 3$ Å je zusätzlichem Oktaeder zu ($\text{Pr}_6(\text{C}_2)\text{Br}_{10}$: 7.571(2) Å; $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{15}$: 10.127(2) Å; $\text{Pr}_{14}(\text{C}_2)_3\text{Br}_{20}$: 13.352(3) Å)

Eine Vorhersage für die Gitterparameter der potentiellen Verbindung $\text{Pr}_{18}(\text{C}_2)_4\text{Br}_{25}$ mit $n = 4$ erfolgte unter diesen Annahmen durch ein grafisch-zeichnerisches Verfahren. Wie eingangs beschrieben können die Clusterverbindungen als Varianten der Kochsalz-Struktur aufgefasst werden, wobei manche Halogenatome systematisch durch C_2 -Hanteln ersetzt sind, die ihrerseits die Oktaeder zentrieren. Auf diese Weise können in die NaCl-Struktur die verschieden langen Oktaederverbände mit dem Grafikprogramm *Diamond* eingezeichnet (Abbildung 3.8) und ausgedruckt werden. Nach dem Eintragen der jeweiligen Elementarzelle kann durch einfaches Abmessen und Kenntnis der übrigen Gitterparameter die entscheidende, sich kontinuierlich ändernde Achslänge berechnet werden. Diese ergibt sich zu 17.55 Å und liegt damit um mehr als 1.5 Å über dem erwarteten Wert von 15.8 bis 16.3 Å. Damit ergibt sich bereits ein Widerspruch zur bis dahin gültigen Gesetzmäßigkeit.

Um zu überprüfen, ob die Struktur nicht dennoch dazu konform zu verwirklichen ist, wurde eine maßstäbliche, zweidimensionale Zeichnung der (101)-Ebene auf Millimeterpapier angefertigt. Auf eine Ecke der Elementarzelle wurde das Zentrum des vier Oktaeder umfassenden Clusters gelegt, um darum anschließend einen Zirkelkreis mit dem Durchmesser der berechneten Achslänge zu ziehen.

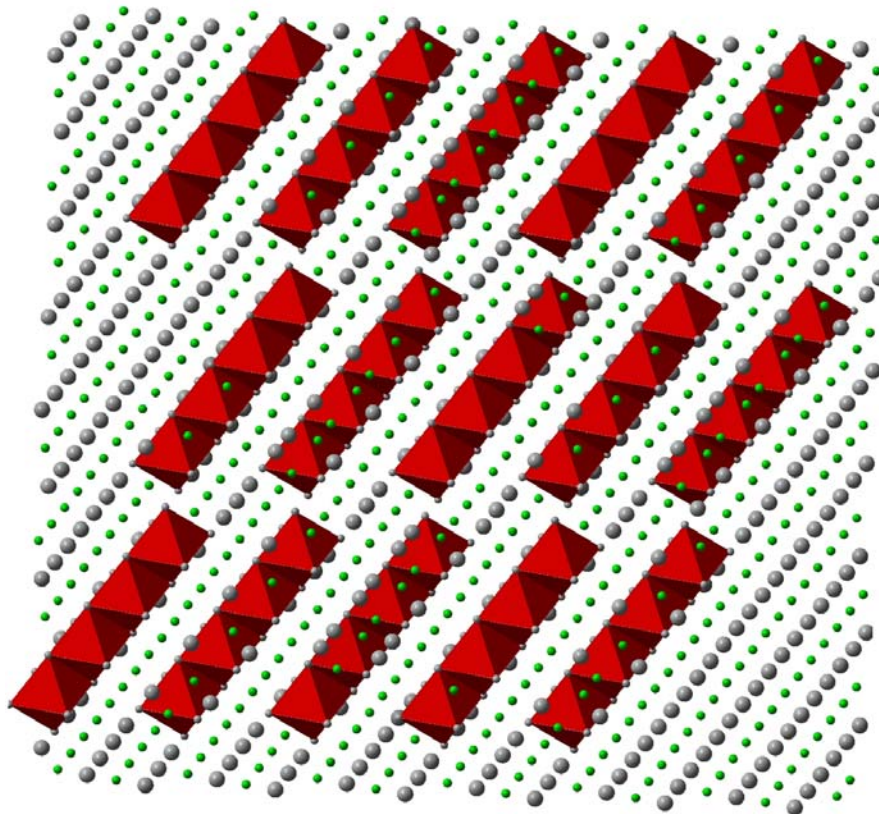


Abbildung 3.8: Konstruierte Anordnung von Clustern mit vier kondensierten Oktaedern in der NaCl-Struktur (Natrium-Atome = graue Kugeln, Chlor-Atome = grüne Kugeln)

Dessen Schnittpunkt mit der zweiten Kante der Elementarzelle ergibt das Zentrum des nächsten Clusters. Doch muss bei dessen Erstellung (im selben Winkel gegenüber der kurzen Achse wie beim Dreifachoktaeder) festgestellt werden, dass sich beide Cluster so nahe kommen, dass sie sich beinahe schneiden. Somit kann aus sterischen Gründen die Verbindung nicht oder nur mit abweichenden Gitterparametern entstehen. Unter Annahme des gleichen Abstandes zwischen den Clustern, der im Falle des Dreifachoktaeders auftritt, würde die Achslänge auf 17.5 \AA anwachsen und ein Winkel von ca. 81° zwischen den Achsen resultieren, wie die Zeichnung ergibt (Abbildung A-1.1). Dieser Wert stimmt mit dem über die Kochsalz-Struktur berechneten überein. Nimmt man dennoch die übrigen gefundenen Gesetzmäßigkeiten an, kann man zeichnerisch den fehlenden Winkel ermitteln. Dazu wurde der Cluster in bekanntem Winkel zur zweitlängsten Achse eingezeichnet. Unter der Annahme, dass sich die zentralen C_2 -Hanteln in beiden Verbindungen im gleichen Abstand zueinander befinden, konnte ein benachbartes Vierfachoktaeder auf der gegenüberliegenden Kante hinzugefügt werden. Die Verbindungslinie zwischen beiden Kanten entsprach im Rahmen der zeichnerischen Abweichungen den zuvor erhaltenen 17.5 \AA , womit auch direkt der Zwischenwinkel gemessen werden konnte. Somit ergeben sich die folgenden ungefähren Gitterparameter: $a = 9.05 \text{ \AA}$, $b = 10.9 \text{ \AA}$, $c = 17.5 \text{ \AA}$, $\alpha = 93.5^\circ$, $\beta = 81^\circ$ und $\gamma = 67^\circ$.

Daraufhin wurden auf der Grundlage der Struktur von $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{15}$ die angenäherten Positionen der Schweratome ermittelt, indem mit dem Programm *Diamond* die fehlenden Atomlagen hinzugefügt und zusammen mit den vorhandenen empirisch auf eine adäquate Position fixiert wurden. Während die Metall-Positionen ein symmetrisches Vierfachoktaeder ergeben, weichen die Iod-Positionen etwas von der Lage in der dichtesten Packung ab (Abbildung A-1.2). Nach der Vervollständigung bis zur Summenformel $\text{Pr}_{18}(\text{C}_2)_4\text{Br}_{25}$ (mit Ausnahme der Kohlenstoff-Hanteln) wurde ein Pulverdiffraktogramm simuliert. Dieses ist in Abbildung A-1.3 im Vergleich zu den experimentellen Diffraktogrammen des Dreifachoktaeders $\text{Pr}_{14}(\text{C}_2)_3\text{Br}_{20}$ und der unendlichen Kette $\text{Pr}_4(\text{C}_{1.5})\text{Br}_5$ dargestellt. Es zeigt Ähnlichkeiten mehrerer Reflexe bei niedrigen Beugungswinkeln sowie bei den höchsten Peaks mit Beugungswinkeln um $2\Theta = 30^\circ$. Auch im Bereich von $2\Theta > 40^\circ$, in dem für diese Verbindungen charakteristische Peaks auftreten, erscheinen eindeutige Reflexe. Zusätzlich sind jedoch noch viele schwächere Reflexe vorhanden, die möglicherweise von den abweichenden Brom-Atomlagen stammen. Es konnte somit bewiesen werden, dass im Guinier-Pulverdiffraktogramm die Verbindung anhand ihrer Charakteristika deutlich zu erkennen müsste.

Bisher wurden in diesem Kapitel, welches unter der Überschrift „Homologe Clusterreihe“ firmiert, ausschließlich die Anfangsglieder der Reihe thematisiert. Zum Abschluss soll nun noch das Endglied beschrieben werden. Dabei handelt es sich um die Verbindungen $\text{Ln}_4(\text{C}_2)_{1-x}\text{X}_5$. Wie die Variable bereits andeutet, können sie mit verschiedenem Kohlenstoffanteil auftreten. Zudem kommen manche von ihnen dimorph in unterschiedlichen Kristallsystemen vor.

Das zur homologen Reihe gehörige Endglied kann wie die Verbindungen zuvor auch mit Brom oder Iod als Halogenkomponente in Kombination mit Lanthan und Cer gebildet werden, wobei sämtliche Kombinationen bekannt sind. Mit den entsprechenden Praseodym-Brom-Verbindungen konnten diese ergänzt werden.

Aus Mischungen von Praseodym-Metallstücken, PrBr_3 und Graphit konnten die Verbindungen $\text{Pr}_4(\text{C}_{1.3})\text{Br}_5$ und $\text{Pr}_4(\text{C}_{1.5})\text{Br}_5$ in Abhängigkeit von der Temperatur erhalten werden. Erstere entsteht nach 23tägigem Tempern bei 850°C in Form weicher, goldglänzender Nadeln, letztere nach 18 Tagen bei 915°C in Form harter, schwarzer Nadeln. Die Kristalle spleißen bei mechanischem Druck in feine Büschel auf. Sie kristallisieren beide im monoklinen System in $C2/m$ und können röntgenrein erhalten werden. Die Daten aus der Röntgenstrukturanalyse beider Verbindungen sind in Tabelle 3.5 zusammengestellt. Ergänzende Angaben über Lageparameter, Temperaturfaktoren sowie Atomabstände finden sich in Tabelle A-3.9, A-3.10 und A-3.11 im Anhang.

Tabelle 3.5: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $Pr_4(C_{1.3})Br_5$ und $Pr_4(C_{1.5})Br_5$

Summenformel	$Pr_4(C_{1.3})Br_5$	$Pr_4(C_{1.5})Br_5$
Molmasse	979.37 g/mol	981.29 g/mol
Farbe, Form	gold, Nadel	schwarz, Nadel
Temperatur	293(2) K	293(2) K
Wellenlänge	0.56086 Å (AgK α)	0.71073 Å (MoK α)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$	$C2/m$
Zelldimensionen	$a = 18.476(4)$ Å, $b = 3.911(1)$ Å, $c = 8.258(2)$ Å, $\beta = 105.25(3)^\circ$	$a = 19.044(4)$ Å, $b = 3.937(1)$ Å, $c = 8.254(2)$ Å, $\beta = 106.48(3)^\circ$
Zellvolumen, Z	575.7(2) Å ³ , 2	593.4(2) Å ³ , 2
Berechnete Dichte	5.626 g/cm ³	5.458 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	18.050 mm ⁻¹	32.899 mm ⁻¹
$F(000)$	834	834
Kristallgröße (mm)	0.26 × 0.10 × 0.08	0.24 × 0.16 × 0.12
Diffraktometer	IPDS I	IPDS II
Gemessener ϑ -Bereich	$3.04^\circ \leq \vartheta \leq 27.96^\circ$	$2.89^\circ \leq \vartheta \leq 31.60^\circ$
Indexbereich	$-30 \leq h \leq 30$, $-5 \leq k \leq 5$, $-13 \leq l \leq 13$	$-27 \leq h \leq 28$, $-5 \leq k \leq 5$, $-12 \leq l \leq 12$
Anzahl d. gemessenen Reflexe / unabhängig	10130 / 1464	6860 / 1118
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Max., min. Transmission	0.3724, 0.2161	0.0402, 0.0068
Strukturlösung	Direkte Methoden	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix-Least-Squares für F^2	Vollmatrix-Least-Squares für F^2
Daten / Parameter	1464 / 43	1118 / 42
Goodness-of-Fit für F^2	1.191	1.162
R -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0303$, $wR2 = 0.0795$	$R1 = 0.0420$, $wR2 = 0.1016$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0342$, $wR2 = 0.0812$	$R1 = 0.0478$, $wR2 = 0.1051$
Größtes Maximum / Minimum	2.65 / -2.71 e Å ⁻³	2.15 / -3.16 e Å ⁻³

Die Kristallstruktur enthält wie alle Homologen Ln_6 -Oktaeder, die über gegenüberliegende Kanten verknüpft sind. Dabei entstehen unendliche Ketten parallel [010], deren freie Kanten und Ecken sämtlich von Halogenatomen koordiniert sind (Abbildung 3.9). Für die Verknüpfung der Ketten ergibt sich die kristallchemische Formel $Ln_2Ln_{4/2}X^i_{2/2}X^{i-i}_{2/2}X^{i-a}_{2/2}X^{a-i}_{2/2}C_2$.

Die Pr-Pr-Abstände betragen zwischen 3.39 und 4.00 Å, mit den kürzesten in den verknüpfenden Kanten und den längsten in Kettenrichtung. Die Pr-Br-Abstände liegen zwischen 2.89 und 3.40 Å. Pr-C-Abstände variieren in Abhängigkeit von der Besetzung der Oktaeder, denn ein Teil der isolierten Kohlenstoff-Atome ist durch C_2 -Gruppen ersetzt. In den Verbindungen Ce_4CBr_5 sind die Oktaeder ausschließlich von Kohlenstoff-Atomen, in $La_4(C_2)Br_5$ von C_2 -Gruppen zentriert. Bei den Praseodymverbindungen liegen C_2/C -Mischbesetzungen vor. Bei $Pr_4(C_{1.5})Br_5$ beträgt das Verhältnis recht genau 1.0, bei $Pr_4(C_{1.3})Br_5$ etwa 0.8. Diese Kohlenstoffkonzentrationen konnten aus Verfeinerungsrechnungen der Kohlenstoff-Positionen sowie (indirekt) aus der Besetzung der Position der Spitzenatome erhalten werden, wobei die Ergebnisse weitgehend übereinstimmen.

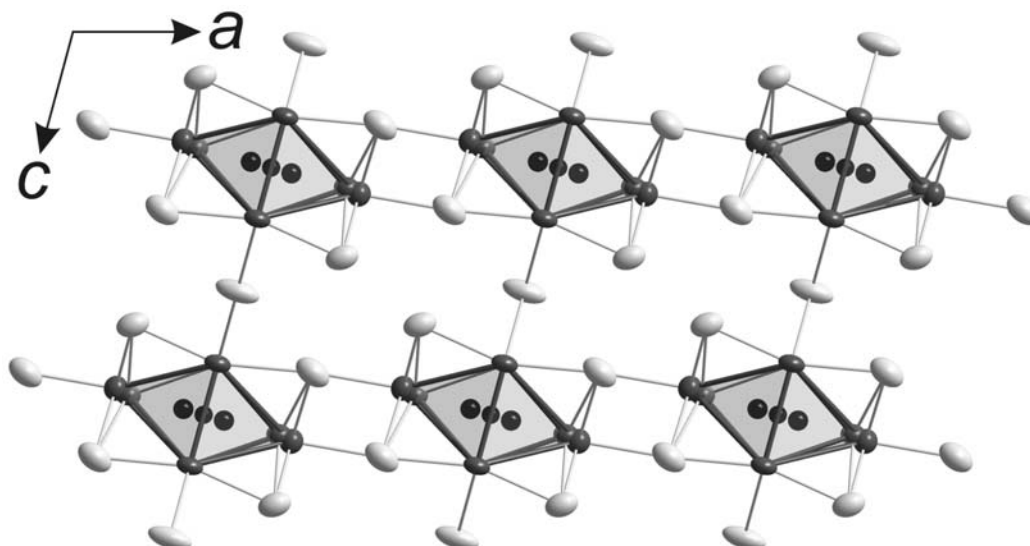


Abbildung 3.9: Gemittelte Struktur von $\text{Pr}_4(\text{C}_{1.3})\text{Br}_5$ als Projektion entlang $[010]$. Die Pr_6 -Oktaeder mit Splitpositionen werden von C/C_2 zentriert. Die Atome sind als anisotrope Auslenkungsparameter mit 99% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Infolge der Substitution von Kohlenstoff-Atomen durch C_2 -Gruppen werden die Oktaeder elongiert, was bei einer partiellen Besetzung mit C und C_2 -Gruppen zu Splitpositionen an den Oktaederspitzen führt. Diese Elongation bzw. Kontraktion der Oktaeder geht proportional in die Gitterparameter ein.

Die C-C-Abstände betragen $1.36(3) \text{ \AA}$, was einer verlängerten C-C-Doppelbindung entspricht.

Außer einer gewissen Temperaturabhängigkeit konnte bislang keine Gesetzmäßigkeit gefunden werden, die den Existenzbereich und die Bedingungen für die Bildung der jeweiligen Verbindungen hinreichend erklären oder gar voraussagen könnte.

Neben dieser monoklinen Struktur können Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Ln}_4(\text{C}_2)\text{X}_5$ aber auch in einer orthorhombischen Variante entstehen. Im Falle der Bromide des Lanthans und des Cers existieren beide dimorphen Formen und bilden sich in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur. Die monokline Variante $m\text{-La}_4(\text{C}_2)\text{Br}_5$ entsteht bei Temperaturen oberhalb 1000°C , die orthorhombische Variante bereits bei 920°C . Zudem ist auch $\text{La}_4(\text{C}_2)\text{Cl}_5$ bekannt [53], welches durch die isotype Praseodym-Verbindung ergänzt werden konnte.

$\text{Pr}_4(\text{C}_2)\text{Cl}_5$ bildet sich als Nebenprodukt mit einem Anteil von ca. 30 % neben $\text{Pr}_5\text{C}_2\text{Cl}_9$ aus nicht stöchiometrischer Einwaage von Praseodym-Metallstücken, PrCl_3 und Graphit nach 23 Tagen bei 910°C . Die entstehenden schwarzen, metallisch-glänzenden Kristalle in Form von Polyedern oder Nadeln sind weich und zerfallen in Nadelbüschel. Die Daten aus der Strukturverfeinerung sind der Tabelle 3.6 zu entnehmen, die Atomkoordinaten, Temperaturfaktoren und Bindungslängen den Tabellen im Anhang (Tabelle A-3.12, A-3.13 und A-3.14).

Tabelle 3.6: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $\text{Pr}_4(\text{C}_2)\text{Cl}_5$

Summenformel	$\text{Pr}_4(\text{C}_2)\text{Cl}_5$
Molmasse	764.91 g/mol
Farbe, Form	schwarz, Polyeder
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.56086 Å (AgK α)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Immm</i>
Zelldimensionen	$a = 3.848(1)$ Å, $b = 3.759(1)$ Å, $c = 17.010(3)$ Å
Zellvolumen, Z	507.8(2) Å ³ , 2
Berechnete Dichte	5.003 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	10.602 mm ⁻¹
$F(000)$	666
Kristallgröße (mm)	0.12 × 0.08 × 0.07
Diffraktometer	IPDS I
Gemessener ϑ -Bereich	3.51° ≤ ϑ ≤ 27.81°
Indexbereich	-6 ≤ h ≤ 6, -12 ≤ k ≤ 12, -28 ≤ l ≤ 28
Anzahl d. gemessenen Reflexe / unabhängig	5680 / 734
Absorptionskorrektur	numerisch
Max., min. Transmission	0.6236, 0.4897
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix-Least-Squares für F^2
Daten / Parameter	734 / 23
Goodness-of-Fit für F^2	1.083
R -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0244$, $wR2 = 0.0608$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0312$, $wR2 = 0.0626$
Größtes Maximum / Minimum	2.986 / -1.306 e \cdot Å ⁻³

Weder bei den Chloriden noch bei den Iodiden wird Dimorphie gefunden; diese Verbindungen kommen ausschließlich orthorhombisch vor. Bei der Betrachtung der Kristallstruktur wird der Grund dafür offensichtlich. Abbildung 3.10 zeigt die Struktur von $\text{Pr}_4(\text{C}_2)\text{Cl}_5$ als Projektion entlang [100]. Auch hier liegen wieder Pr_6 -Oktaeder vor, die über gegenüberliegende Kanten zu Ketten parallel [100] verknüpft sind, über deren freien Kanten und Ecken die Chlor-Atome koordinieren und dadurch die Ketten verbinden. Es ist hierbei aber zu erkennen, dass, im Gegensatz zur monoklinen Struktur, die Ecken zweifach durch Chlor-Atome koordiniert sind. Damit resultiert als kristallchemische Formel im Detail $\text{Ln}_2\text{Ln}_{4/2}\text{X}^i_{2/2}\text{X}^{i-i}_{2/2}\text{X}^{i-a}_{2/2}\text{X}^{a-i}_{2/2}\text{C}_2$, so dass sämtliche Chlor-Atome koordinierend sind und zu benachbarten Strängen gehören. Im Falle der monoklinen Struktur waren zumindest zwei Halogenatome ausschließlich an einen Cluster gebunden. Die Begründung besteht nun darin, dass die größeren Seltenerdmetalle Lanthan, Cer und Praseodym bei den Chloriden $\text{Ln}_4\text{C}_2\text{Cl}_5$ 16 Chlor-Atome koordinieren können (entsprechend $\text{Ln}_6\text{Cl}^i_{12}\text{Cl}^a_4$), während es bei den analogen Iodiden aufgrund des größeren Ionenradius nur 14 Iod-Atome (entsprechend $\text{Ln}_6\text{I}^i_{12}\text{I}^a_2$) sind. Im Falle der Bromide mit einem mittleren Radius der Brom-Atome sind hingegen beide dimorphen Strukturen stabil. Analog zu der Stabilität der

salzartigen MX -Verbindungen dient auch hier ein Quotient aus dem Atomradius der Seltenerdmetallatome und dem Ionenradius der Halogenide als Grenzwert für die Bildung der jeweiligen Struktur.

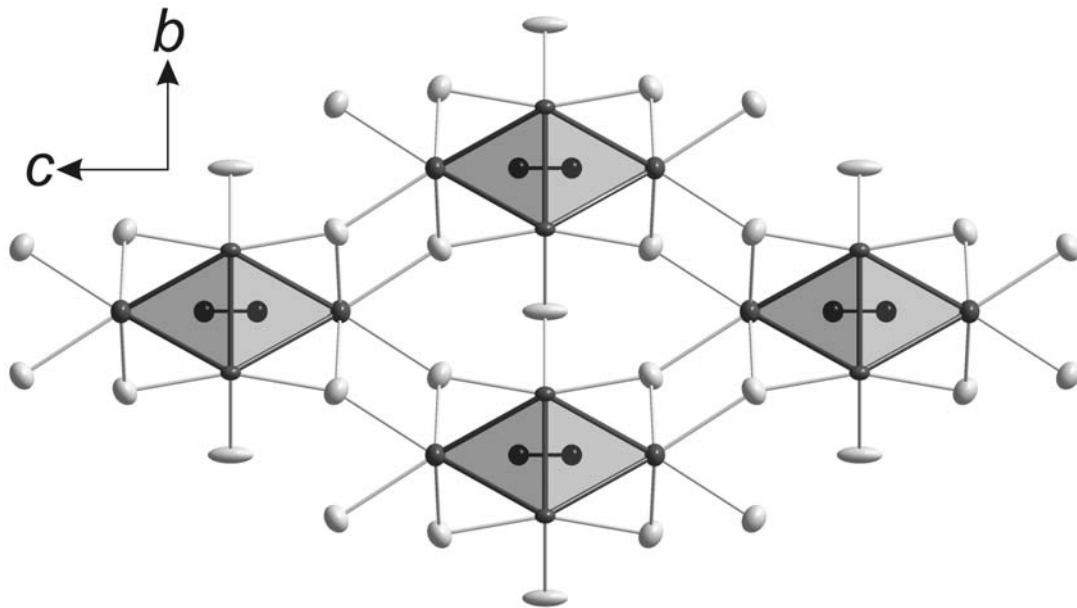


Abbildung 3.10: Struktur von $\text{Pr}_4(\text{C}_2)\text{Cl}_5$ als Projektion entlang $[100]$. Die Atome sind als anisotrope Auslenkungsparameter mit 99% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Auf die Diskussion der Atomabstände wird an dieser Stelle verzichtet, da dieselben Gesetzmäßigkeiten wie bei den vorigen Verbindungen gelten, d.h. die Metall-Metall-Abstände variieren in ihrer Länge zwischen einer Außenkante und der verknüpfenden Kante und die Metall-Halogen-Abstände in Abhängigkeit von der Art der Koordination. Genaue Werte können der Tabelle A-3.14 entnommen werden.

3.1.3. $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{16}$

Bei der Suche nach neuen Gliedern der homologen Reihe wurden durch Zufall auch mehrere bislang unbekannte Verbindungen gefunden, die anschließend reproduziert und charakterisiert wurden. Dazu zählt auch die Verbindung $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{16}$, die im Folgenden beschrieben wird.

Im Zusammenhang mit den diversen Verknüpfungsmöglichkeiten durch die Clusterkondensation wurde bereits erwähnt, dass sich nicht nur eine homologe Reihe, die ausführlich im vorangegangenen Kapitel thematisiert wurde, bilden kann, sondern dass durch Variation der Koordination durch die Halogenatome vielfältige Strukturen mit zum Teil identischen Strukturelementen entstehen können. So ist zwar für einen Cluster mit Dreifachoktaedern bislang erst eine Struktur gefunden worden, doch im Falle der isolierten Ln_{10} -Doppeloktaeder sind es bereits vier unterschiedliche Strukturtypen. Es ist jeweils mindestens ein Vertreter, manchmal aber auch eine ganze Reihe verschiedener Elementkombinationen bekannt, die sich bezüglich der Zusammensetzung lediglich im Halogengehalt unterscheiden, der zwischen 15 und 18 pro Formeleinheit beträgt. Daraus ergibt sich eine unterschiedliche Verknüpfung und Anordnung der Doppeloktaeder innerhalb der Halogenteilstruktur, die wiederum zusammen mit den Kohlenstoff-Atomen den anionischen Teil einer (teils verzerrten) Kochsalz-Defektstruktur bildet.

Die vier Strukturtypen unterscheiden sich in erster Linie in der Ausrichtung der Doppeloktaeder zueinander. Diese, wie auch die C_2 -Hanteln darin, können entweder allesamt parallel oder teilweise gegeneinander geneigt sein. Der Strukturtyp des $Ln_{10}(\text{C}_2)_2X_{15}$, der mit $n = 2$ ein Teil der homologen Reihe ist und schon ausführlich beschrieben wurde, enthält ausschließlich parallel angeordnete Doppeloktaeder, die Ketten längs [100] bilden. Abbildung 3.11 a) zeigt die Struktur zum besseren Vergleich längs der langen Doppeloktaederkante mit parallel ausgerichteten C_2 -Hanteln, die senkrecht zu einer [110]-Richtung im Kochsalz orientiert sind. Eine ähnliche Anordnung der Doppeloktaeder, jedoch mit höherem Halogengehalt und infolgedessen abweichender Koordination liegt in der Verbindung $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Cl}_{17}$ [54] vor, die bisher das einzige Beispiel darstellt. In Abbildung 3.11 b) sind Stränge paralleler Doppeloktaeder zu erkennen.

In den Strukturen von $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Cl}_{18}$ [54] und $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_2\text{I}_{16}$ [55], wobei letztere bislang die einzige bekannte Verbindung mit diesem Strukturtyp darstellt, liegen zwei kristallographisch unterschiedliche Doppeloktaeder vor, die nach Abbildung 3.11 c) bzw. d) um fast exakt 90° gegeneinander gedreht sind. Sie unterscheiden sich wiederum durch Halogengehalt und -koordination.

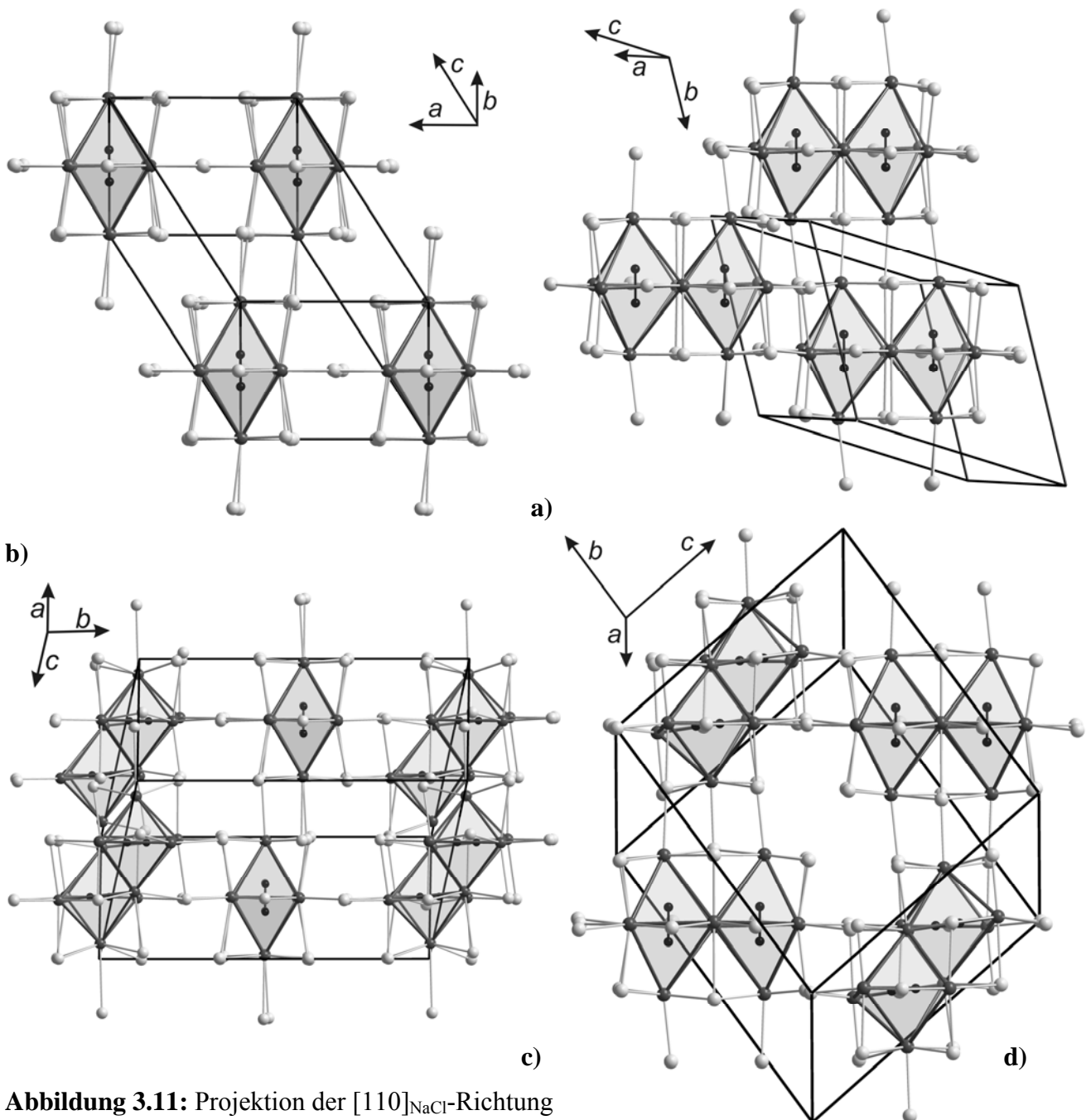


Abbildung 3.11: Projektion der $[110]_{\text{NaCl}}$ -Richtung des Anionenteilgitters der Kristallstrukturen von a) $\text{La}_{10}(\text{C}_2)_2\text{I}_{15}$ b) $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Cl}_{17}$ c) $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Cl}_{18}$ und d) $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_2\text{I}_{16}$

Nun konnte mit der neuen Verbindung $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{16}$, die ebenfalls isolierte Doppeloktaeder enthält, ein fünfter, bislang unbekannter Strukturtyp gefunden werden.

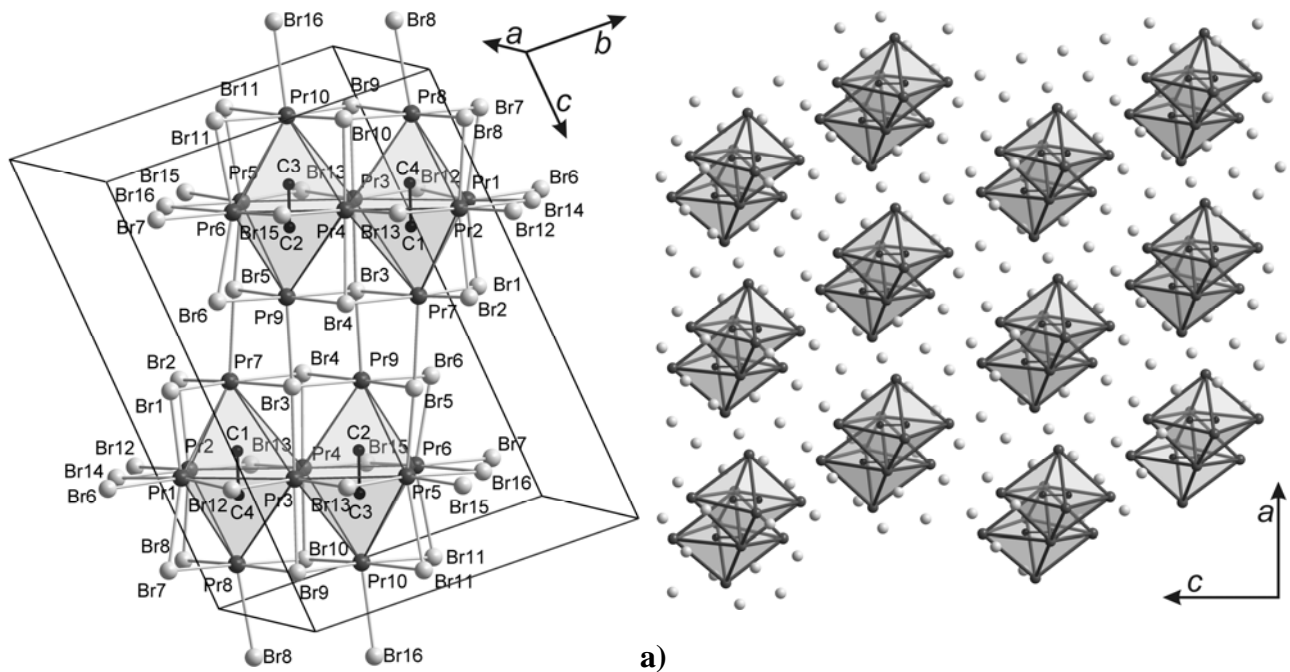
Dazu wurde bei 780°C die Probe aus 0.240 g Praseodym-Metallstücken, 0.742 g PrBr_3 und 0.018 g Graphit 23 Tage lang getempert und danach in Wasser abgeschreckt. Man erhielt $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{16}$ als Hauptkomponente mit einem Anteil von bis zu ca. 60% neben $\text{Pr}_6(\text{C}_2)\text{Br}_{10}$ und $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{15}$. Die schwarzen, metallisch glänzenden Kristalle bilden harte, schuppige Polyeder, die beim Zerdrücken in Schichten zerfallen und sich in feuchter Luft innerhalb von Sekunden zersetzen.

In Tabelle 3.7 sind die Daten aus der Röntgenstrukturanalyse des Einkristalls zusammengefasst. Im Anhang finden sich zusätzlich die Orts- und Temperaturparameter sowie ausgewählte Bindungsabstände in Tabelle A-3.15, A-3.16 und A-3.17.

Tabelle 3.7: *Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{16}$*

Summenformel	$\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{16}$
Molmasse	2735.70 g/mol
Farbe, Form	schwarz, Ziegel
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P-1$
Zelldimensionen	$a = 9.096(2)$ Å, $b = 12.185(2)$ Å, $c = 16.688(3)$ Å, $\alpha = 79.57(3)^\circ$, $\beta = 89.86(3)^\circ$, $\gamma = 84.38(3)^\circ$
Zellvolumen	1810.0(6) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	1
Berechnete Dichte	5.019 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	30.833 mm ⁻¹
$F(000)$	2348
Kristallgröße (in mm)	0.20 × 0.12 × 0.12
Diffraktometer	IPDS II
Gemessener ϑ -Bereich	2.25° ≤ ϑ ≤ 32.25°
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 16, -22 ≤ l ≤ 22
Anzahl d. gemessenen Reflexe / unabhängig	28674 / 9614
Absorptionskorrektur	numerisch
Max., min. Transmission	0.1357, 0.0576
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix-Least-Squares für F^2
Daten / Parameter	9614 / 271
Goodness-of-Fit für F^2	1.021
R -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0461$, $wR2 = 0.0756$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0782$, $wR2 = 0.0834$
Größtes Maximum / Minimum	2.553 / -2.519 e·Å ⁻³

Die Kristallstruktur von $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{16}$ enthält diskrete Pr_{10} -Doppeloktaeder, welche allesamt, wie auch die interstitiellen C_2 -Hanteln, parallel zueinander liegen und stufenförmig versetzte Stränge näherungsweise in der (011)-Ebene aufbauen (vgl. Abbildung 3.12 a). In der (101)-Ebene liegen senkrechte Reihen gestaffelter Doppeloktaeder vor, die alternierend kurze und lange Zwischenabstände aufweisen (Abbildung 3.12 b).



b)

Abbildung 3.12: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{16}$ längs a) $[-17 -10 -8]$ und b) $[010]$

Jede Elementarzelle enthält zwei über ein Inversionszentrum im Mittelpunkt zusammenhängende Doppeloktaeder. Im Gegensatz dazu befindet sich das Inversionszentrum bei den vier bereits bekannten Doppeloktaederstrukturen in der Mitte der verknüpfenden Kante, sodass beide Oktaeder zueinander äquivalent sind. Aufgrund dieses Unterschiedes erhält man für $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{16}$ neben einer verdoppelten Elementarzelle auch zehn inäquivalente Atomlagen für Praseodym.

Sowohl die hier beschriebene Verbindung als auch $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_2\text{I}_{16}$, welche die bislang einzige bekannte Verbindung der Zusammensetzung $M_{10}(\text{C}_2)_2X_{16}$ darstellt und ebenfalls in $P-1$ kristallisiert, besitzen in Summe ein identisches Verknüpfungsmuster. Beide Gesamtstrukturen lassen sich in der Darstellung von Schäfer und Schnering mit der Formel $M_{10}(\text{C}_2)_2X_6^iX_{4/2}^{i-i}X_{8/2}^{i-a}X_{8/2}^{a-i}$ beschreiben. Allerdings weisen sie Unterschiede in ihrer Struktur und folglich in der Koordination auf.

So ist $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_2\text{I}_{16}$ aus zwei kristallographisch unterschiedlichen Clustern aufgebaut, die außer einer abweichenden Orientierung auch eine unterschiedliche Koordination besitzen [55] (Abbildung 3.13). Beispielsweise wird der eine der beiden Doppeloktaeder lediglich von vier nicht verknüpfenden Iod-Atomen (i) koordiniert ($\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_2I_4^{i-i}I_{10/2}^{i-a}I_{10/2}^{a-i}$), während es beim anderen acht sind ($\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_2I_8^{i-i}I_{6/2}^{i-a}I_{6/2}^{a-i}$). Dies führt im Mittel zu sechs I^i -Atomen und in der Summe zu obiger Gesamtformel.

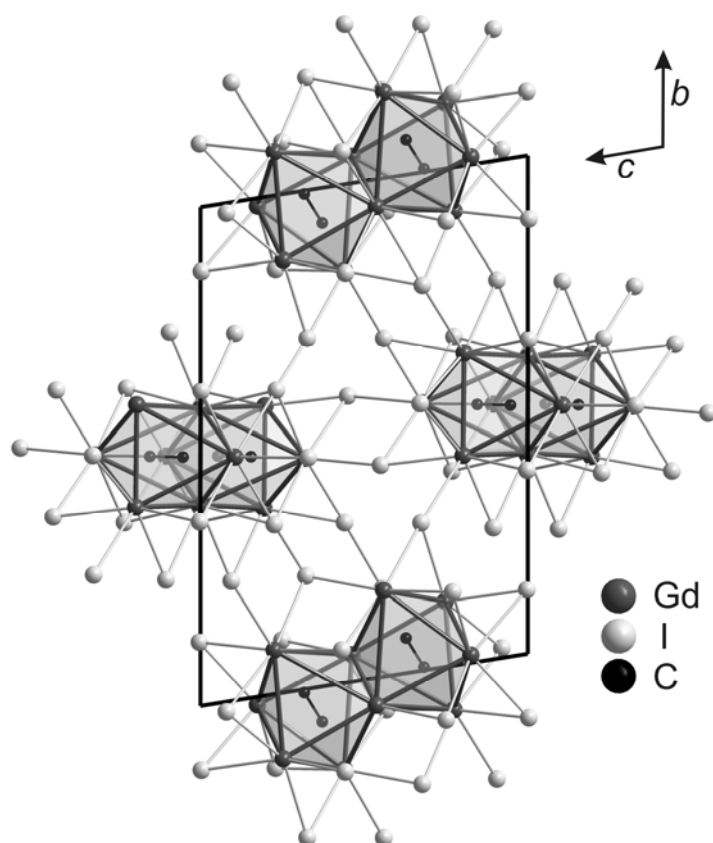


Abbildung 3.13: Projektion der Kristallstruktur von $Gd_{10}(C_2)_2I_{16}$ längs $[100]$

Die Untersuchung der Bindungsverhältnisse in der hier vorgestellten Struktur mit kristallographisch äquivalenten Doppeloktaedern ergibt, dass die Verknüpfung pro Doppeloktaeder über vier Br^{i-i} -Brücken erfolgt: Br13 verknüpft über die versetzt gegenüberliegenden Kanten der Doppeloktaederbasis (Pr2, 4 und Pr3, 5) und Br11 über je eine apikale Kante (Pr5, 10 und Pr6, 10). Alle weiteren Bindungen zwischen den Polyedern erfolgen über innen-außen-Kontakte, wobei ein Atom (Br3) neben seiner dreifachen Bindung an Praseodym-Atome im Cluster noch einen $i-a$ -Kontakt zum Nachbarcluster eingeht. Zudem liegen pro Doppeloktaeder sechs zwei- bzw. dreifach gebundene Brom-Atome vom Typ Br^i vor.

Der wesentliche strukturelle Unterschied zwischen $Gd_{10}(C_2)_2I_{16}$ und $Pr_{10}(C_2)_2Br_{16}$ lässt sich auf die orthogonale bzw. parallele Ausrichtung der Cluster zurückführen. Sehr viel ähnlicher ist hingegen die Struktur von $Ln_{10}(C_2)_2X_{15}$ [48], z.B. die der Phase $Pr_{10}(C_2)_2Br_{15}$ (s. Kap. 3.1.2.). Ihre Struktur ist ebenfalls aus parallel angeordneten Pr_{10} -Doppeloktaedern aufgebaut, die von C_2 -Hanteln zentriert sind. Infolge des geringeren Halogengehalts erfolgt jedoch eine andere Besetzung der Oktaederlücken in der gemeinsam dichtesten Anordnung der Halogenatome und C_2 -Gruppen und damit verbunden eine andere Koordination.

Die für Doppeloktaeder charakteristische Verzerrung der Basisfläche tritt auch in $Pr_{10}(C_2)_2Br_{16}$ auf. Infolge der gegenseitigen Abstoßung der negativ geladenen C_2 -Gruppen rücken diese

voneinander weg. Dadurch verengt sich die Taille des Doppeloktaeders, und die Außenkanten verlängern sich. Ferner weiten sich die Abstände zwischen den apikalen und den Atomen der verknüpfenden Kante auf. Zudem sind nach Satpathy und Andersen [52] die überschüssigen Valenzelektronen in der verkürzten Kante lokalisiert.

Die beobachteten Abstände zwischen den Praseodym-Atomen bestätigen dieses Muster auch für $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{16}$. Sie liegen im Bereich von $3.357 \text{ \AA} \leq d_{\text{Pr-Pr}} \leq 4.133 \text{ \AA}$, wobei die verknüpfende Kante zwischen Pr3 und Pr4 den kürzesten Abstand aufweist, gefolgt von den dazu parallelen (Pr1–Pr2 und Pr5–Pr6) mit 3.61 \AA und denen in Verknüpfungsrichtung mit $3.68 \leq d_{\text{Pr-Pr}} \leq 3.74 \text{ \AA}$. Am weitesten liegen Pr3 und Pr7 auseinander. Praseodym- und Brom-Atome sind $2.872 \text{ \AA} \leq d_{\text{Pr-Br}} \leq 3.183 \text{ \AA}$ voneinander entfernt. Hier entspricht die geringe Distanz einer innen- und die größere einer außen-Verknüpfung der Halogenatome. Zwischen den Praseodym- und den Kohlenstoff-Atomen betragen die Abstände $2.274 \text{ \AA} \leq d_{\text{Pr-C}} \leq 2.727 \text{ \AA}$ mit dem kürzeren Wert für die apikalen Praseodym-Atome. Die Kohlenstoff-Atome innerhalb einer C_2 -Gruppe sind $1.415(11)$ bzw. $1.436(11) \text{ \AA}$ voneinander entfernt entsprechend dem Abstand einer verkürzten C–C-Einfachbindung im C_2^{6-} -Anion.

Aufgrund der interstitiellen C_2 -Hantel sind die Oktaeder längs deren Achse elongiert. So beträgt der Abstand zwischen Spitze und Fuß 5.99 \AA gegenüber 5.08 \AA in der Diagonalen der Oktaederbasis. Als Folge sind im Vergleich mit den Abständen in der Basis ($3.606 - 3.739 \text{ \AA}$) die Abstände der äquatorialen Praseodym-Atome zu den Spitzenatomen auf $3.803 - 4.133 \text{ \AA}$ aufgeweitet, wobei die kürzesten Abstände an der Peripherie und die längsten an der Innenseite des Doppeloktaeders auftreten. Die apikalen Atome rücken auf 4.313 (Pr7-Pr9) bzw. 4.074 \AA (Pr8-Pr10) auseinander. Ferner erfolgt eine marginale Verzerrung innerhalb des Doppeloktaeders in der Weise, dass die Abstände Spitze-Spitze und Fuß-Fuß um 0.239 \AA differieren. Dieses äußert sich auch im Neigungswinkel der apikalen Praseodym-Atome zur jeweiligen pseudoquadratischen Basisfläche. Während dieser Winkel zu den oben liegenden Atomen nur 0.60° (Pr10) bzw. 1.38° (Pr8) zur Außenseite hin beträgt, liegt der Wert für die unten liegenden Atome bei 3.28° (Pr9) bzw. 4.58° (Pr7), sodass eine leichte Neigung nach außen erkennbar wird. Die zuvor erläuterte fehlende Inversionssymmetrie innerhalb des Doppeloktaeders und die damit einhergehende Verdoppelung der Elementarzelle von $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{16}$ gegenüber z.B. $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{15}$ rühren von der asymmetrischen Verknüpfung der Doppeloktaeder her. Durch die unterschiedlich langen *i-i*- und *i-a*-Kontakte zwischen Praseodym- und Brom-Atomen und deren diagonal versetzte Anordnung innerhalb der Struktur entstehen die beschriebenen Verzerrungen.

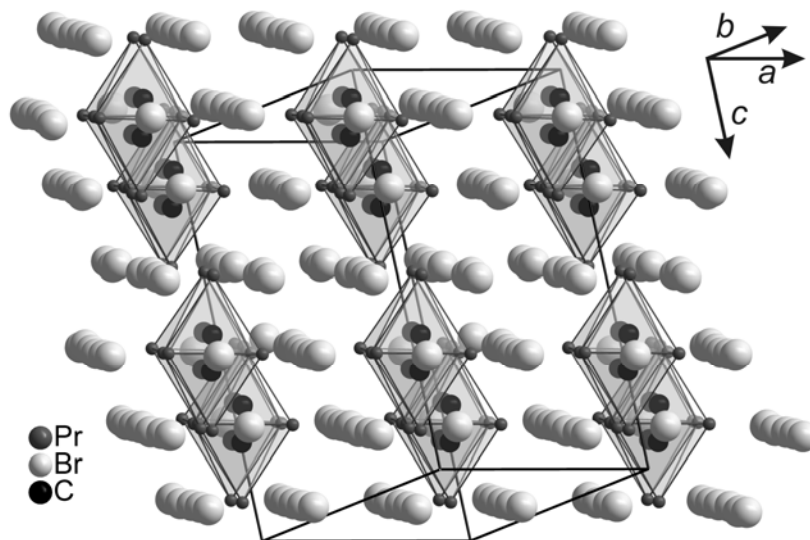


Abbildung 3.14: Darstellung der Struktur von $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{16}$ als Anordnung der dichtesten Kugelpackung der Brom- und Kohlenstoff-Atome (große helle und mittlere schwarze Kugeln). Die Praseodym-Atome (kleine graue Kugeln) füllen benachbarte Oktaederlücken.

Wie zu Beginn ausführlich dargelegt wurde, lassen sich die Strukturen metallreicher Lanthanoidhalogenide, die sich vom M_6X_{12} -Cluster ableiten, als anionisches Teilgitter mit gemeinsam dichtester kubischer Kugelpackung der Halogenidionen und der C_2 -Gruppen beschreiben. Im Falle von $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{16}$ besetzen die Metallatome $^{10}/_{18}$ der Oktaederlücken jeweils um die (damit interstitiellen) C_2 -Gruppen. In Abbildung 3.14 ist diese Art der Darstellung für die vorliegende Struktur gezeigt. In dieser Betrachtungsweise sind die Praseodym-Atome ein wenig aus den Lücken herausgerückt, was jedoch keine Verzerrung der Halogenteilstruktur hervorruft.

An dieser Stelle soll auf eine Schwierigkeit bei der Strukturverfeinerung hingewiesen werden, die durch Unaufmerksamkeit hervorgerufen wurde. Dadurch gelangte man nicht zu der oben beschriebenen sondern zu einer Struktur mit verzerrten Clustern, die chemisch keinen Sinn machte und deshalb von Beginn an kritisch betrachtet wurde.

Die Ursache lag in der Strukturlösung mit dem standardmäßig verwendeten Programm *XPREP* und seiner unsachgemäßen Handhabung begründet. Im sogenannten crs-file, das man als Ausgabedatei vom Diffraktometer erhält und welches u.a. die Gitterparameter enthält, waren die Winkel des triklinen Datensatzes entsprechend der Messung mit $\alpha = 100.43^\circ$, $\beta = 89.86^\circ$ und $\gamma = 95.62^\circ$ angegeben. Da *XPREP* ausschließlich Winkel kleiner 90° verarbeitet, wurden die Winkel automatisch in $\alpha = 79.57^\circ$, $\beta = 89.86^\circ$ und $\gamma = 84.37^\circ$ geändert. Zur Kompensation soll anschließend die *hkl*-Reflexdatei angepasst werden, indem sämtliche Reflexe *hkl* in $\bar{h}k\bar{l}$ verändert werden. Da aber üblicherweise mit dem Originaldatensatz gerechnet wird (der auch noch die Cosinus-Werte für die abschließende Absorptionskorrektur enthält), wurde der Änderung fatalerweise nicht zugestimmt.

Um die Änderung zu umgehen, hätte ein einfacher Kniff genügt, der letztlich auch angewendet zu dem korrekten Modell geführt hat. So muss in die ins-Strukturdatei eine Matrix $-1\ 0\ 0\ 0\ 1\ 0\ 0\ 0\ -1$ geschrieben werden, die intern jeden Reflex umindiziert.

Stattdessen ist ein Modell verfeinert worden, dessen Atompositionen bis auf zwei Vorzeichen mit dem korrekten übereinstimmen und theoretisch über eine Matrix überführt werden könnte. Allerdings ist eine solche Symmetrieoperation im triklinen System nicht erlaubt. Die Folge ist ein „Achssturz“ in der Metrik, der zwar zum Teil zu identischen Positionen der Atome im Doppeloktaeder führt, jedoch mit Abweichungen in den Abständen. Das entstehende Modell enthält Doppeloktaeder, deren Achse wie auch die zentrierenden C_2 -Hanteln um ca. 15° gegenüber der Senkrechten geneigt ist. Zugleich ändern sich auch die Winkel der Oktaederflächen von 60° im idealen, unverzerrten Fall auf z.T. mehr als 80° . Daraus resultieren nicht nur absurde Metall-Metall-Abstände, sondern auch Widersprüche gegenüber der Kochsalz-analogen Struktur, da die Metallatome um eine ganze Oktaederlücke verschoben sind. Einen Ausschnitt aus der irrigen Struktur zeigt die Abbildung 3.15.

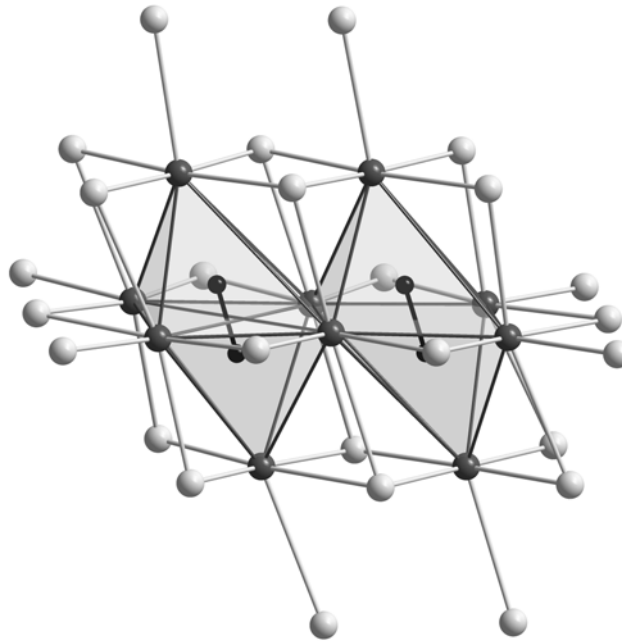


Abbildung 3.15: Ausschnitt aus der unrichtigen Struktur von $Pr_{10}(C_2)_2Br_{16}$ mit verzerrten Doppeloktaedern

Diese ausführliche Beschreibung soll verdeutlichen, dass man sich auf das Ergebnis einer Strukturverfeinerung nicht blind verlassen darf. Denn überraschenderweise konnten bei der Verfeinerung der verzerrten Struktur geringfügig bessere R -Werte erzielt werden! Sicherlich stellt dieses Beispiel einen Sonderfall dar, dass zwei ineinander überführbare Strukturen benachbarte Potentialminima besitzen und dadurch mit einem ähnlich guten R -Wert verfeinert werden können, aber es mahnt zur Aufmerksamkeit bei der Strukturverfeinerung.

Zusätzlich wurde eine elektronenmikroskopische Untersuchung großer Kristallite eines Ansatzes mit der Nominalzusammensetzung $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{16}$ durchgeführt, die bestätigt, dass die Zielverbindung als Hauptprodukt neben Spuren von $\text{Pr}_{12}(\text{C}_2)_3\text{Br}_{17}$ [56] enthalten ist. Das korrekte Strukturmodell der neuen Phase konnte verifiziert werden; EDX-Analysen ergaben nur eine geringe Streuung des mittleren Pr-Br-Atomverhältnisses von 38.2(1.1):61.8(1.1) in perfekter Übereinstimmung mit der berechneten Relation von 38.5:61.5.

Die Mehrzahl der untersuchten Partikel besaß zu Beginn der Bestrahlung eine ungestörte Fernordnung, wie anhand der scharfen Bragg-Reflexe zu erkennen ist. Bereits nach kurzer Zeit reduzierte sich die Auflösung, und schließlich trat eine vollständige Amorphisierung ein. Diese verlief in den dickeren Kristallbereichen besonders rasch, so dass die mit der Bestrahlung einhergehende Temperaturerhöhung als Ursache für die Umwandlung gesehen werden kann [57]. Infolge der Amorphisierung bilden sich Streifen, die deutlich in Hellfeldabbildungen zu Tage treten, vgl. zusätzliche Abbildung A-1.4 für die Zonenachsenorientierungen [100] und [010] im Anhang. Um diese Umwandlung zu minimieren, wurde die gesamte Untersuchung unter low-dose-Bedingungen durchgeführt; dennoch konnten massive Strahlenschäden kaum vermieden werden.

Abbildung 3.16 zeigt die Präzessionsaufnahmen (rechts) längs der drei Hauptachsen im Vergleich zur Simulation (links), berechnet auf der Basis des durch Röntgenmethoden erhaltenen Strukturmodells. Die beobachteten Intensitäten werden sehr gut in der Simulation reproduziert. So sind z.B. in der $(0kl)$ -Ebene (Abbildung 3.16 a) die intensiven Reflexe übereinstimmend diagonal verbreitert, und außer Inversionssymmetrie sind keine weiteren Symmetrieeigenschaften erkennbar. Auch für die beiden anderen Zonenachsenorientierungen findet man eine ähnliche Kongruenz.

Die Partikel lagen in diversen Orientierungen vor, sodass Hochauflösungsaufnahmen entlang aller drei Hauptachsen und der Raum- sowie Flächendiagonalen möglich waren. In Abbildung 3.17 sind die HRTEM-Aufnahmen längs [100] mit eingeblendeter Simulation für zwei Fokuswerte sowie ein Vergleich der berechneten Potentialverteilung mit der Hochauflösungssimulation für $\Delta f = -120$ nm gezeigt. In diesem Fokus erkennt man diagonal verlaufende dunkle Kontraste, die oben rechts durch die Umrisslinien der Doppeloktaeder interpretiert sind. In der Mitte der Einheiten befindet sich die verknüpfende Kante und an den Enden die jeweilige Außenkante des Doppeloktaeders. Die Anordnung dieser Einheiten im Hochauflösungsbild kann, wie auch in der Potentialdarstellung gezeigt (oben links), wo die schweren Metallatome zu hohen Beträgen des projizierten Potentials führen, in der Tat der Anordnung der Doppeloktaeder zugeordnet werden.

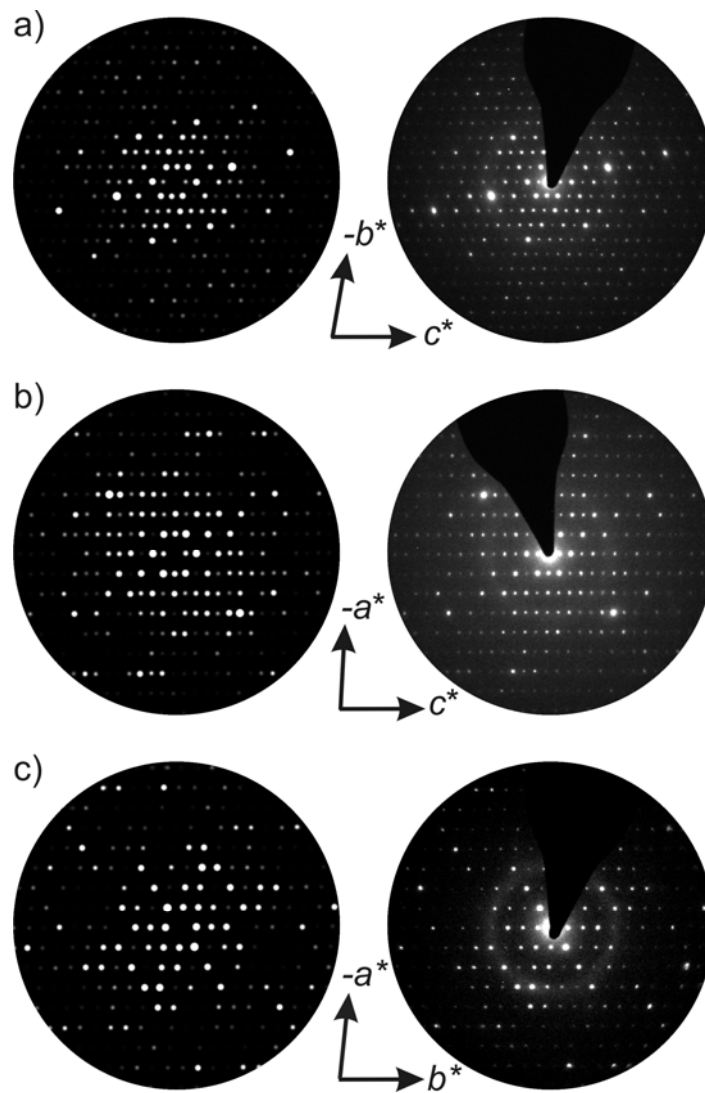


Abbildung 3.16: Simulierte (links) im Vergleich zu den experimentellen PED-Aufnahmen (rechts) für $0kl$, $h0l$ und $hk0$ von $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{16}$

Die hellen Kontraste der simulierten Abbildung (oben rechts) korrelieren mit geringen Beträgen des projizierten Potentials, also mit den verschiedenen großen Lücken zwischen den Oktaedereinheiten. Diese sind entsprechend der oben beschriebenen Struktur alternierend unterschiedlich lang, wie dies deutlich in Form der hellen Balken in der Simulation zum Ausdruck kommt.

Beim Vergleich der Simulation mit dem experimentellen Bild findet man eine sehr gute Übereinstimmung der Kontrastverteilung. Nach Kenntnis der Strukturbeziehung zur Abbildung kann man leicht die Anordnung der Doppeloktaeder im gesamten Bild nachvollziehen. Für $\Delta f = -90$ nm sind die Kontraste teilweise invertiert. Hier korrelieren helle Punkte mit den Schweratomen und die dunklen Streifen mit den Leerstellen. Das Zentrum eines Doppeloktaeders, entsprechend der verknüpfenden Kante, wird somit durch einen weißen Punkt auf dunklem Hintergrund repräsentiert, vgl. Pfeilmarkierungen.

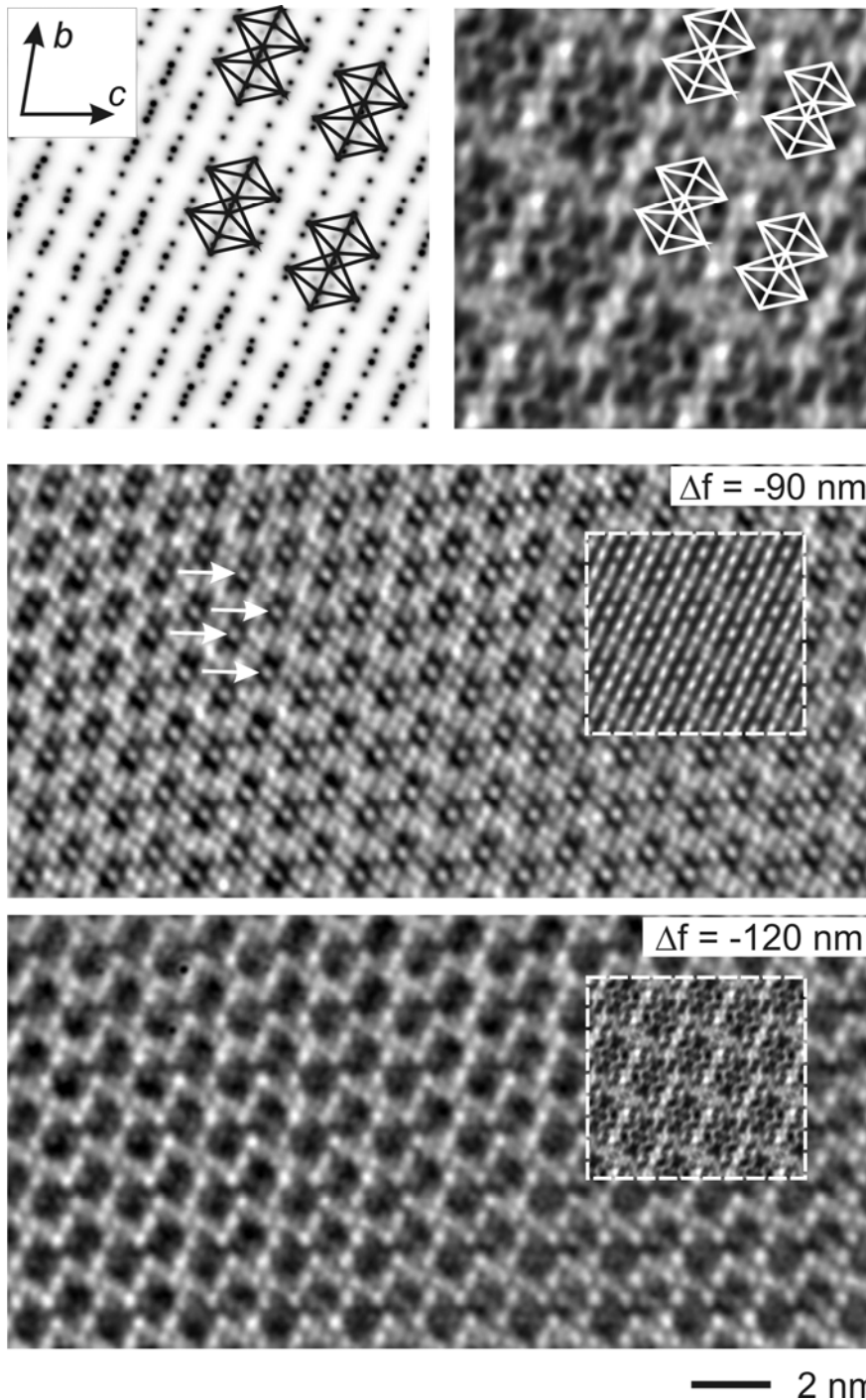


Abbildung 3.17: Oben: Projiziertes Potential (links) und simulierte Abbildung (rechts, $\Delta f = -120$ nm, $t = 4.5$ nm) längs [100]. Experimentelle Abbildungen mit eingefügten Simulationen (Mitte: $\Delta f = -90$ nm, unten $\Delta f = -120$ nm, jeweils $t = 4.5$ nm).

Der Struktur-Potential-Vergleich längs [010] in Abbildung 3.18 oben links zeigt alternierende senkrechte Reihen gestaffelter Doppeloktaeder. Bei einem Fokuswert von $\Delta f = -70$ nm, vgl. oben rechts, ist eine Zuordnung der schweren Metallatome zu Hochauflösungskontrasten nicht eindeutig, da sie sowohl durch helle als auch durch dunkle Punkte repräsentiert werden. Allerdings ist die Kontrastübertragung analog der im Scherzer-Fokus, so dass dunkle Bereiche, die sich aus drei parallelen Streifen zusammensetzen, den Clustern als Ganzes zugeordnet werden können.

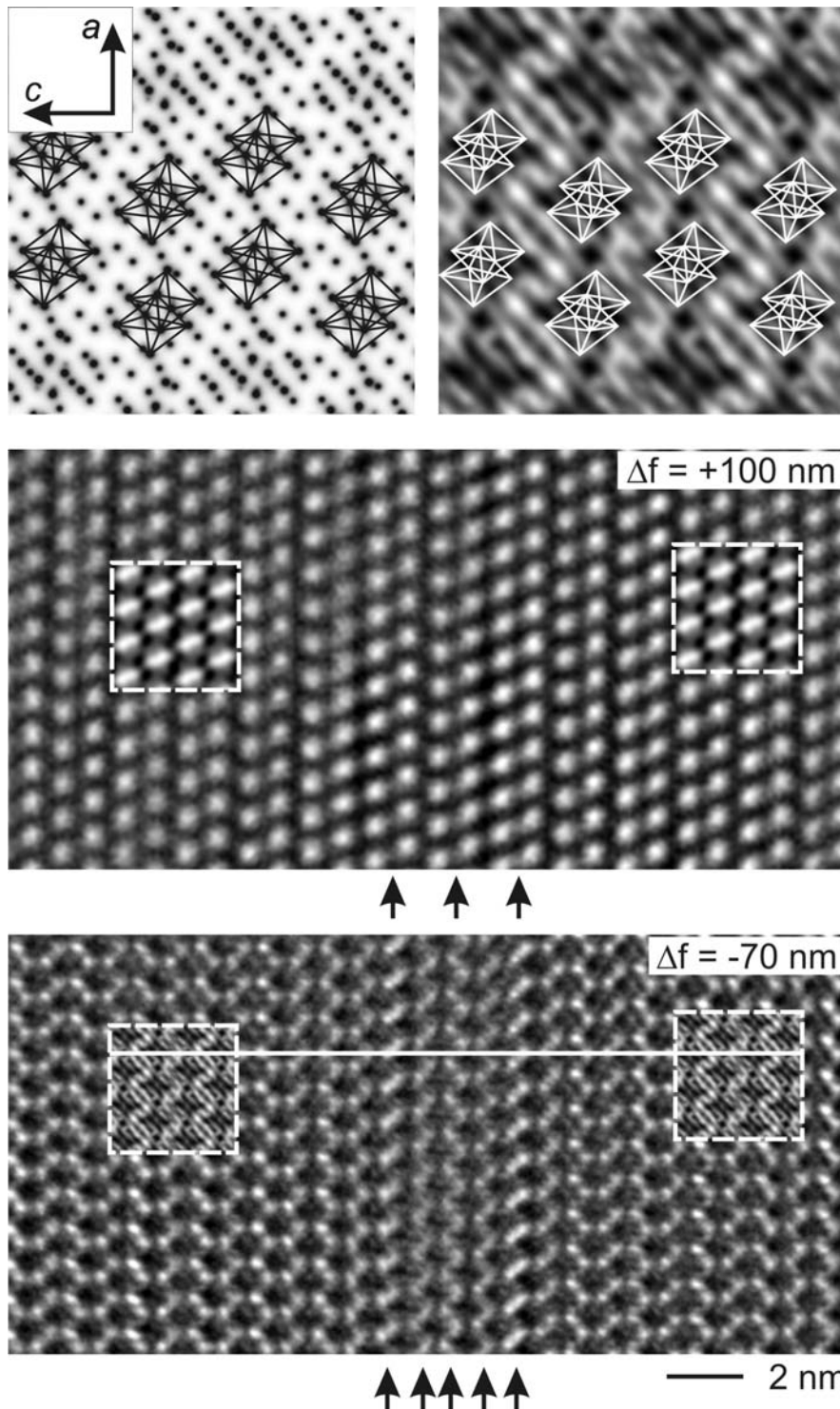


Abbildung 3.18: Oben: Projiziertes Potential (links) und simulierte Abbildung (rechts, $\Delta f = -70$ nm, $t = 4.5$ nm) längs [010]. Experimentelle Abbildungen mit eingefügten Simulationen (Mitte: $\Delta f = 100$ nm, unten $\Delta f = -70$ nm, jeweils $t = 4.9$ nm).

Regionen zwischen den Doppeloktaedern erscheinen in der Simulation wie auch im experimentellen Bild (Abbildung 3.18 unten) als helle und hellgraue Streifen, die den engen und weiten Abständen zwischen den Oktaederreihen zuzuordnen sind. In der Mitte dieses Ausschnitts ist zudem ein Kristalldefekt zu erkennen. Während die Struktur im linken Teil noch ungestört ist,

folgen längs [001] fünf vertikale helle Reihen (siehe Pfeilmarkierungen), die ein periodisches Strukturmotiv durchbrechen, da sie leicht gegeneinander versetzt sind. Danach setzt wieder die geordnete Struktur ein, allerdings gegenüber dem linken Bildbereich verschoben. Diese beiden Antiphasen können über einen Verschiebungsvektor von ca. $\frac{1}{2} a$ ineinander überführt werden. Die Hilfslinie macht dies deutlich.

Auch im starken Überfokus ($\Delta f = 100$ nm), der allerdings eine nicht so detailgetreue Darstellung der Struktur bietet, ist der Versatz bereits ohne Hilfslinie sichtbar. Hier korrelieren die hellen Punkte mit den Doppeloktaedern, die alternierend kurze und lange Abstände zueinander einnehmen, so dass senkrecht zu [001] Doppelreihen entstehen, vgl. hierzu auch die Anordnung der Doppeloktaeder in Abbildung 3.18 oben. Drei dieser Doppelreihen, siehe Pfeilmarkierungen in Abbildung 3.18 Mitte, sind durchgängig auf der gesamten Breite des Bildes verschoben, und zudem sind die Punkte in den Doppelreihen um wenige Grad geneigt. Somit kann man folgern, dass lamellare Verwachsungen senkrecht zu c mit leicht unterschiedlichen Anordnungen der Doppeloktaeder vorliegen, die in der Projektion auf (010) erkennbar sind.

Die entsprechenden Fourier-Transformierten aus dem linken und rechten Teil von Abbildung 3.18 unten zeigen für die geordnete Struktur erwartungsgemäß scharfe Bragg-Intensitäten. Aus der Bildmitte hingegen entstehen aufgrund der Fehlordnung diffuse Streifen längs $00l$. (Vgl. auch die FFT-Aufnahmen (Abbildung A-1.5) sowie die Abbildung A-1.6 für einen weiteren Defekt im Anhang.)

Auch längs [001] korrespondieren sowohl das Potential als auch die eingezeichneten Cluster sehr gut mit den simulierten Kontrasten für $\Delta f = -30$ nm. In dieser Blickrichtung ergeben sich charakteristische Superpositionen der Praseodym-Atome, die bei den gegebenen Fokusbedingungen als dunkle Kontraste abgebildet werden, vgl. Abbildung 3.19 oben. Bereiche mit geringem projizierten Potential in der Umgebung der Doppeloktaeder erscheinen in der Hochauflösung als helle Linien. Das experimentelle Hochauflösungsbild für $\Delta f = -30$ nm stimmt überzeugend mit der Simulation überein; Kontrastdetails sind lediglich leicht verwascht. Trotzdem sind die entscheidenden Struktureigenschaften, z. B. die Lage der Oktaeder und die den Lücken zwischen den Clustern zuzuordnenden hellen Punkte, unzweifelhaft zu erkennen. Bei einem Fokus von $\Delta f = 45$ nm (Abbildung 3.19 Mitte) erscheinen die Kontraste invertiert; auch hier ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit der eingefügten Simulation.

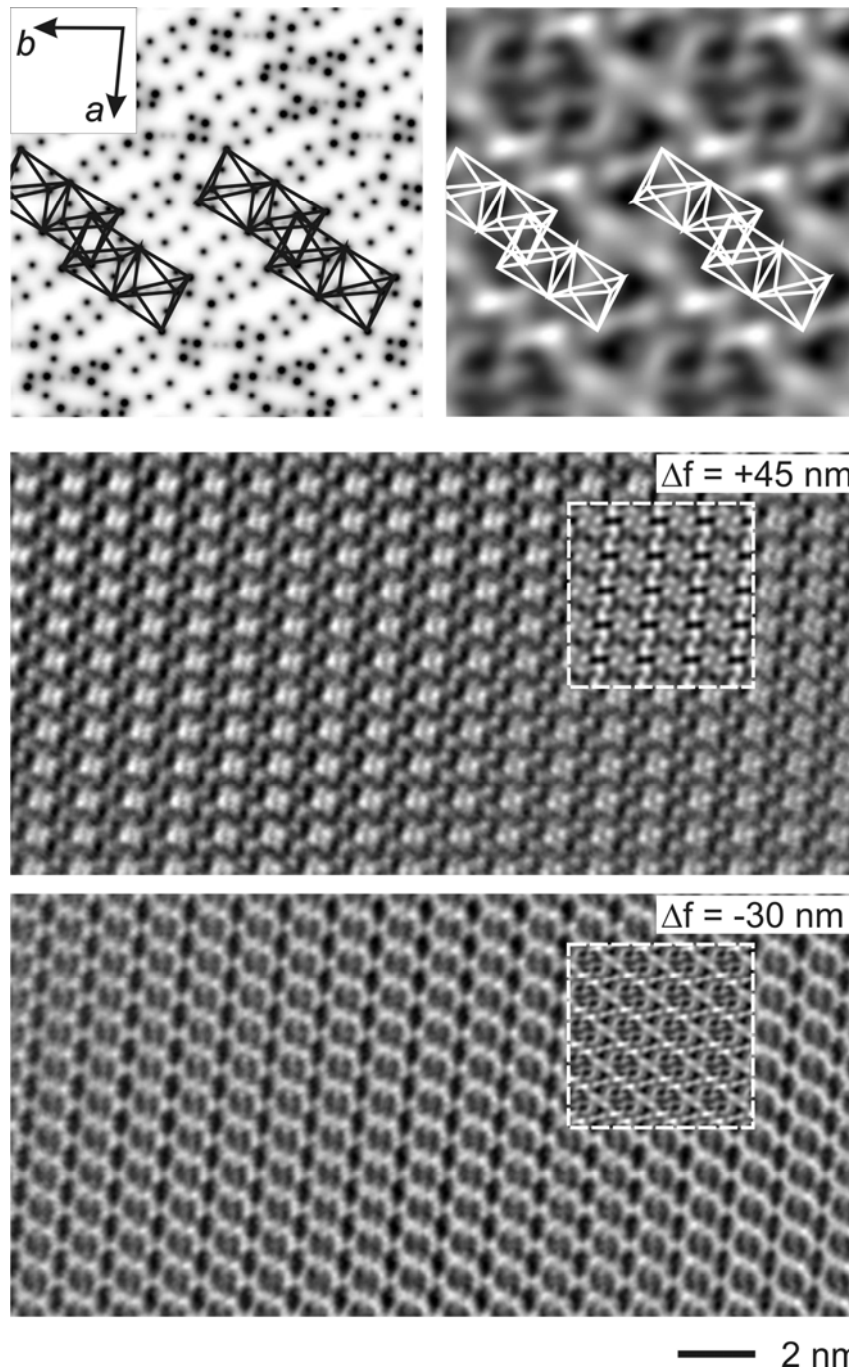


Abbildung 3.19: Oben: Projiziertes Potential (links) und simulierte Abbildung (rechts, $\Delta f = -30$ nm, $t = 4.5$ nm) längs [001]. Experimentelle Abbildungen mit eingefügten Simulationen (Mitte: $\Delta f = 45$ nm, unten $\Delta f = -30$ nm, jeweils $t = 5.0$ nm).

Abschließend lässt sich feststellen, dass mit $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{16}$ eine weitere, auf Doppeloktaedern basierende Struktur vorliegt, zusätzlich zu den vier bereits bekannten Strukturtypen. Das einzige Beispiel für eine Verbindung mit identischem Formeltyp, $\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_2\text{I}_{16}$, besitzt zwar in der Summe das gleiche Verknüpfungsschema, jedoch als Mittelung über zwei kristallographisch verschiedene Stränge.

In elektronenmikroskopischen Untersuchungen konnten trotz der hohen Strahlempfindlichkeit der Verbindung PED-Beugungs- und Hochauflösungsbilder entlang aller drei Achsen erhalten

werden, die eindeutig die röntgenografisch ermittelte Struktur belegen. Es bleibt jedoch noch offen, wie sich die Elementkombination auf die sich bildende Struktur auswirkt. Zahlreiche Versuche schlugen fehl, $M_{10}(C_2)_2X_{16}$ -Verbindungen in den Systemen Gd-Br, Ce-Br, Pr-Cl und Pr-I sowie als Praseodym-Mischkristalle mit gleichen Anteilen Chlorid und Bromid bzw. Bromid und Iodid zu synthetisieren. Es resultierten ausschließlich bereits bekannte Verbindungen wie beispielweise in einigen Fällen $M_6(C_2)X_{10}$.

3.1.4. $SE_{19}(C_2)_3I_{34}$

Mit Yttrium gelang es, ebenfalls während des Versuchs der Erweiterung der homologen Reihe, eine neue Verbindung zu synthetisieren, in deren Struktur diskrete C_2 -zentrierte $SE_6(C_2)I_{12}$ -Cluster neben einzelnen, von Iod koordinierten SE -Atomen vorliegen, wie dies im Strukturtyp $SE_6ZX_{12}SE$ [58] mit einer großen Zahl von bislang noch nicht restlos aufgeklärten Vertretern realisiert ist. Deren Realstruktur weist charakteristische Abweichungen von der Idealstruktur auf. So zeigen die isolierten Metallatompositionen häufig ungewöhnlich elongierte Auslenkungsparameter, und zudem findet sich in den von SE und X umgebenen Oktaederlücken noch Restelektronendichte. Im Folgenden werden die näherungsweise als $Y_{19}(C_2)_3I_{34}$ beschriebene Verbindung und das später gefundene isotype Pendant $Gd_{19}(C_2)_3I_{34}$ vorgestellt, die ebenfalls isolierte Oktaeder und diskrete Metallatome in einem bislang unbekanntem Strukturtyp enthalten. Als Ausgangsstoffe für die Synthese dienten Yttrium-Metallstücke, YI_3 bzw. Gadolinium, GdI_3 und Graphitpulver unter Zugabe geringer Mengen YN bzw. GdN . Zunächst wurde $Y_{19}(C_2)_3I_{34}$ als Nebenprodukt in einer Synthese von Carbidnitridhalogeniden als Fremdphase gefunden. Zur Reproduktion wurde eine Probe aus 0.112 g Y, 0.876 g YI_3 , 0.010 g YN und 0.012 g C 27 Tage lang bei $920^\circ C$ getempert, eine andere aus 0.142 g Gadolinium, 0.825 g GdI_3 , 0.023 g GdN und 0.010 g Graphit für 50 Tage bei $900^\circ C$. Beide Ampullen wurden anschließend in Wasser abgeschreckt. Man erhielt $Y_{19}(C_2)_3I_{34}$ als eine Komponente neben $Y_7C_2NI_{12}$ [18] mit etwa gleichen Anteilen und einer bislang nicht identifizierten Phase. $Gd_{19}(C_2)_3I_{34}$ bildete sich gleichfalls zu etwa 50% neben $Gd_7C_2NI_{12}$ [unveröffentlicht]. Die schwarz glänzenden, brüchigen Polyeder, die beim Zerdrücken in kleine Bruchstücke zerfallen, können optisch gut von den grünbraunen, filzartigen Carbidnitriden unterschieden und getrennt werden. Sie sind empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und zersetzen sich in feuchter Luft innerhalb von Sekunden. Die Verbindungen konnten nur mit Einwaagen erhalten werden, die (zumindest einen geringen Anteil) SEN enthielten.

Von der Gadolinium-Verbindung wurden unter dem Mikroskop Kristalle ausgesucht und anhand zweier Proben analysiert (Mikroanalytisches Labor Pascher, Remagen.)

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

Die wichtigsten Ergebnisse der Einkristalluntersuchungen sind als Übersicht in Tabelle 3.8 dargestellt, alle weiteren Parameter finden sich zusammengefasst im Anhang (Tabelle A-3.18 bis A-3.23).

Tabelle 3.8: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $Y_{19}(C_2)_3I_{34}$ und $Gd_{19}(C_2)_3I_{34}$

Summenformel	$Y_{19}(C_2)_3I_{34}$	$Gd_{19}(C_2)_3I_{34}$
Molmasse	6076.01 g/mol	7374.41 g/mol
Farbe, Form	schwarz, Polyeder	schwarz, Polyeder
Temperatur	293(2) K	293(2) K
Wellenlänge	0.56086 Å (AgK α)	0.56086 Å (AgK α)
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P-1$	$P-1$
Zelldimensionen	$a = 9.3683(9)$ Å, $b = 10.3410(9)$ Å, $c = 22.1730(20)$ Å, $\alpha = 79.104(10)^\circ$, $\beta = 88.175(11)^\circ$, $\gamma = 69.227(10)^\circ$	$a = 9.4172(9)$ Å, $b = 10.3900(10)$ Å, $c = 22.3711(12)$ Å, $\alpha = 79.001(12)^\circ$, $\beta = 88.320(12)^\circ$, $\gamma = 69.250(11)^\circ$
Zellvolumen	1970.8(3) Å ³	2007.6(3) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	1	1
Berechnete Dichte	5.120 g/cm ³	6.100 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	14.579 mm ⁻¹	15.182 mm ⁻¹
$F(000)$	2579	3054
Kristallgröße (in mm)	0.18 × 0.16 × 0.15	0.16 × 0.16 × 0.16
Diffraktometer	IPDS I (Stoe, Darmstadt)	IPDS I (Stoe, Darmstadt)
Gemessener ϑ -Bereich	$2.31^\circ \leq \vartheta \leq 28.15^\circ$	$1.90^\circ \leq \vartheta \leq 24.20^\circ$
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15$, $-17 \leq k \leq 17$, $-37 \leq l \leq 37$	$-13 \leq h \leq 12$, $-15 \leq k \leq 15$, $-32 \leq l \leq 32$
Anzahl d. gemessenen Reflexe unabhängig	71024 / 17983	29186 / 12182
Anzahl d. unabh. Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	7309	9016
Absorptionskorrektur	keine	numerisch
Max., min. Transmission		0.1877, 0.1423
Strukturlösung	Direkte Methoden	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix-Least-Squares für F^2	Vollmatrix-Least-Squares für F^2
Daten / Parameter	9961 / 254	10169 / 254
Besetzung von SE10	64.9(13) %	64.7(6) %
Goodness-of-Fit für F^2	1.085	1.030
R-Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0698$, $wR2 = 0.2005$	$R1 = 0.0548$, $wR2 = 0.1486$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1326$, $wR2 = 0.2243$	$R1 = 0.0714$, $wR2 = 0.1577$
R-Wert (intern)	$R(\text{int}) = 0.0957$	$R(\text{int}) = 0.0483$
Größtes Maximum / Minimum	5.899 / -3.720 e·Å ⁻³	12.337 / -6.353 e·Å ⁻³

Röntgenographisch ermittelte Struktur

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

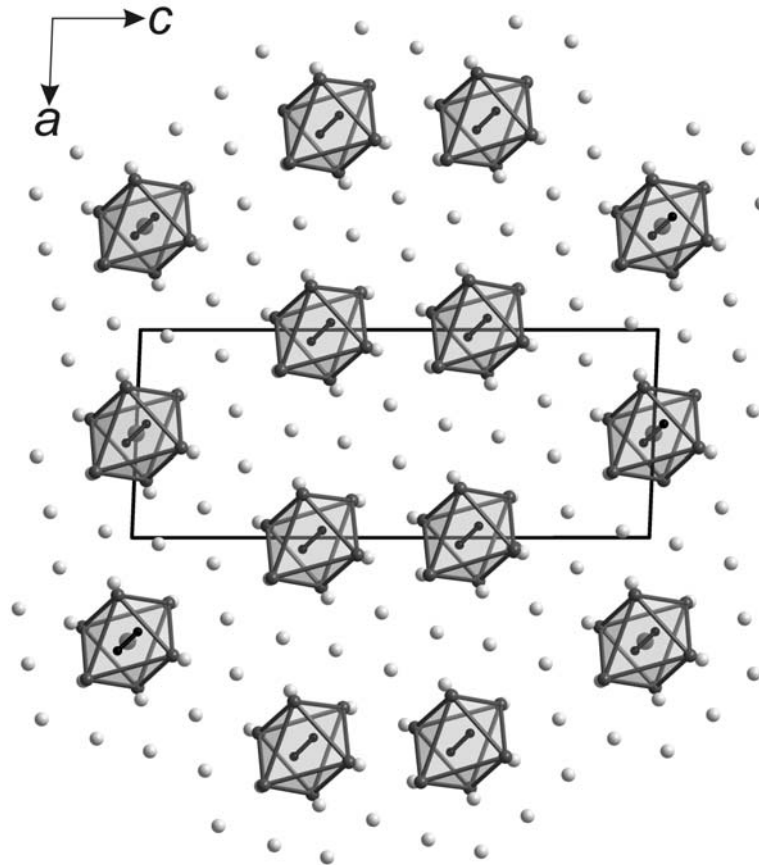


Abbildung 3.20: Projektion der Kristallstruktur von $Gd_{19}(C_2)_3I_{34}$ längs $[010]$

In der Elementarzelle befinden sich drei SE_6 -Einzeloktaeder, von denen eines (1) ein Inversionszentrum enthält und die beiden anderen (2) über ein Inversionszentrum verknüpft sind (Abbildung 3.20). Die Oktaeder sind durch C_2 -Hanteln zentriert. Einzelne, isolierte SE -Atome (große dunkelgraue Kugeln in den Abbildungen, längs $[010]$ im Oktaederzentrum liegend) sind inversionssymmetrisch von I_6 -Oktaedern umgeben. Diese Metallatompositionen sind zu etwa 65% besetzt. Im Zusammenhang mit den später diskutierten elektronenmikroskopischen Bildern sei auf besondere Motive der Clusteranordnungen hingewiesen. So sind in der Projektion längs $[010]$ die SE_6 -Oktaeder vom Typ 2 in Doppelreihen angeordnet, die mit einzelnen Reihen vom Typ 1 alternieren (Abbildung 3.20). Die Abstände, die sich zwischen den Reihen ergeben, sind innerhalb der Doppelreihe sichtbar kleiner als zur Einzelreihe hin. Entlang $[100]$ sind ebenfalls

die unterschiedlichen Abstände sowie eine geringe Verschiebung der Oktaeder zueinander innerhalb der Doppelreihe zu erkennen (Abbildung 3.21).

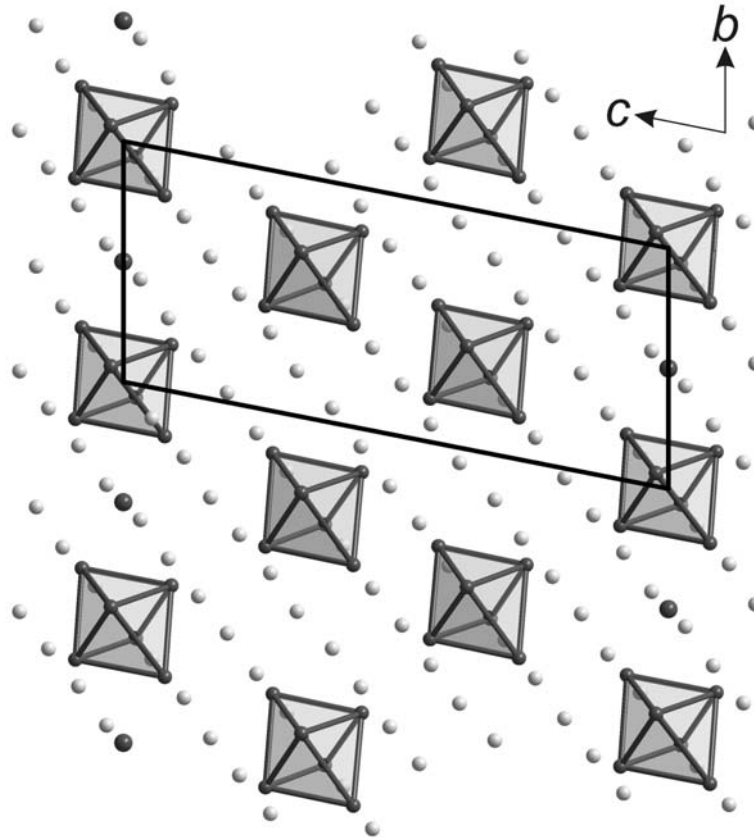


Abbildung 3.21: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Gd}_{19}(\text{C}_2)_3\text{I}_{34}$ längs $[100]$

Sämtliche Iod-Atome koordinieren die Oktaeder über Ecken und Kanten bzw. umgeben das isolierte *SE*-Atom. Diese Anordnung ergibt 10 unabhängige *SE*- sowie 17 Iod-Atomlagen.

Die Struktur lässt sich in der Beschreibung von Schäfer und Schnering [4] mit der Formel $SE_{19}(\text{C}_2)_3\text{I}_{14}^i\text{I}_{4/2}^{i-i}\text{I}_{18/2}^{i-a}\text{I}_{18/2}^{a-i}$ darstellen. Das Oktaeder **1** besitzt mit 12 *i-a/a-i*- und 6 *i*-Kontakten eine andere Koordination als das Oktaeder **2** mit vier *i*-, zwei *i-i*- und 12 *i-a/a-i*-Kontakten. Das isolierte *SE*10-Atom ist von sechs zu Oktaedern der Sorte **1** *i*-verknüpfenden Iod-Atomen umgeben.

Die beobachteten Abstände zwischen den *SE*-Atomen liegen im Bereich von $3.454 \text{ \AA} \leq d_{\text{Gd-Gd}} \leq 3.901 \text{ \AA}$ bzw. $3.399 \text{ \AA} \leq d_{\text{Y-Y}} \leq 3.851 \text{ \AA}$. *SE*- und Iod-Atome sind $2.945 \text{ \AA} \leq d_{\text{Gd-I}} \leq 3.590 \text{ \AA}$ bzw. $2.925 \text{ \AA} \leq d_{\text{Y-I}} \leq 3.424 \text{ \AA}$ voneinander entfernt. Die kurzen Abstände gehören zu innen- und die größeren zu außen-Verknüpfungen der Iod-Atome. Zwischen den *SE*- und den Kohlenstoff-Atomen betragen die Abstände $2.200 \text{ \AA} \leq d_{\text{Gd-C}} \leq 2.586 \text{ \AA}$ bzw. $2.126 \text{ \AA} \leq d_{\text{Y-C}} \leq 2.575 \text{ \AA}$ mit den jeweils kürzeren Werten für die apikalen *SE*-Atome. Die C-C-Abstände betragen 1.42(1) und 1.44(2) Å in $\text{Gd}_{19}(\text{C}_2)_3\text{I}_{34}$ bzw. 1.39(3) und 1.44(2) Å in $\text{Y}_{19}(\text{C}_2)_3\text{I}_{34}$. Sie entsprechen einer verkürzten C-C-Einfachbindung im C_2^{6-} -Anion. Die Oktaeder sind parallel zur C_2 -Hantel

elongiert, vgl. z.B. [48]. So beträgt der Abstand zwischen Spitze und Fuß $5.837 - 5.880 \text{ \AA}$ ($\text{Gd}_{19}(\text{C}_2)_3\text{I}_{34}$) bzw. $5.688 - 5.791 \text{ \AA}$ ($\text{Y}_{19}(\text{C}_2)_3\text{I}_{34}$) gegenüber $4.881 - 4.913 \text{ \AA}$ ($\text{Gd}_{19}(\text{C}_2)_3\text{I}_{34}$) bzw. $4.819 - 4.851 \text{ \AA}$ ($\text{Y}_{19}(\text{C}_2)_3\text{I}_{34}$) in der Diagonalen der Oktaederbasis. Die Abstände innerhalb der Basis betragen $3.454 - 3.491$ bzw. $3.399 - 3.436 \text{ \AA}$, die zu den Spitzenatomen $3.753 - 3.901$ bzw. $3.688 - 3.851 \text{ \AA}$. Das isolierte *SE*-Atom ist mindestens 4.217 bzw. 4.211 \AA von einem anderen *SE*-Atom entfernt.

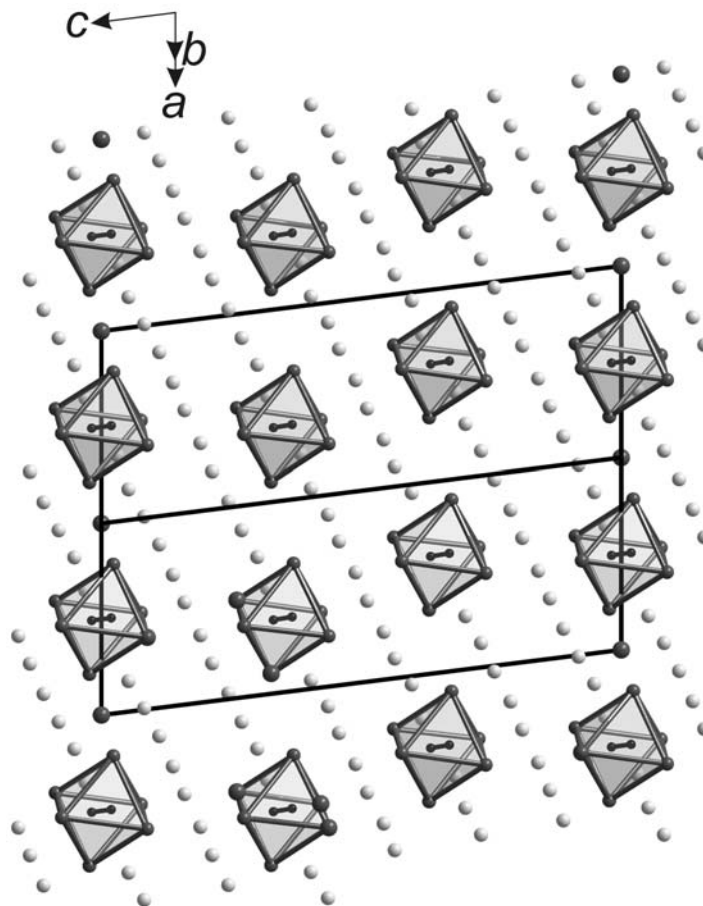


Abbildung 3.22: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Gd}_{19}(\text{C}_2)_3\text{I}_{34}$ längs $[1-10]$

Im Falle von $\text{SE}_{19}(\text{C}_2)_3\text{I}_{34}$ besetzen die Metallatome $^{18}/_{37}$ der Oktaederlücken der gemeinsam dichtesten kubischen Kugelpackung der Halogenatome und der Schwerpunkte der C_2 -Gruppen (vgl. Abbildung 3.22).

Bei der Verfeinerung der Röntgendaten ergeben sich Probleme. Die Restelektronendichte in der Nähe der Schweratome ($5.9 - 4.1 \text{ e/\AA}^3$ für die Y-Verbindung, $12.3 - 4.0 \text{ e/\AA}^3$ für die Gadolinium-Verbindung, jeweils im Abstand von $0.6 - 0.8 \text{ \AA}$) und die hohen wR_2 -Werte weisen auf Anomalien hin, die in der Idealstruktur unberücksichtigt blieben (vgl. Tabelle 3.8). Die Realstruktur wurde daher mittels Elektronenmikroskopie untersucht [59].

Elektronenmikroskopie

Die elektronenmikroskopische Untersuchung an Kristalliten eines Ansatzes mit der Nominalzusammensetzung „ $Y_{13}C_6Ni_{20}$ “ bestätigt, dass die Titelverbindung als Nebenprodukt neben $Y_7C_2Ni_{12}$ [18] enthalten ist. Das Strukturmodell der neuen Phase konnte verifiziert werden; EDX-Analysen an drei verschiedenen Kristalliten ergaben nur eine geringe Streuung des mittleren Y:I-Atomverhältnisses von 41.0(7):59.0(7) mit einem deutlich höheren Yttrium-Gehalt im Vergleich zu der für $Y_{19}(C_2)_3I_{34}$ berechneten Relation 35.8:64.2.

Abbildung 3.23 zeigt die Präzessionsaufnahmen (rechts) längs [100], [010], [1-10] und [-210] im Vergleich zu den entsprechenden Simulationen (links), berechnet auf Basis des durch Röntgenmethoden erhaltenen Strukturmodells. Im Gegensatz zu den herkömmlichen SAED-Aufnahmen, die zwar die Lage, nicht aber die Intensitäten der Reflexe korrekt wiedergeben, werden die beobachteten Intensitäten der Präzessionsaufnahmen in ihrer Abfolge sehr gut in den Simulationen reproduziert. Insbesondere entlang [010] zeigt sich auch deutlich die Strukturverwandtschaft zu Kochsalz. Gute Hochauflösungsaufnahmen dreier verschiedener Richtungen waren aufgrund der Strahlempfindlichkeit der Probe nur an jeweils unterschiedlichen Kristalliten möglich. Die Mehrzahl der untersuchten Partikel besaß zu Beginn der Bestrahlung eine ungestörte Fernordnung, wie anhand der scharfen Bragg-Reflexe zu erkennen ist. Bereits nach kurzer Zeit reduzierte sich die Auflösung, so dass eine Verkippung in einen weiteren Pol nicht möglich war.

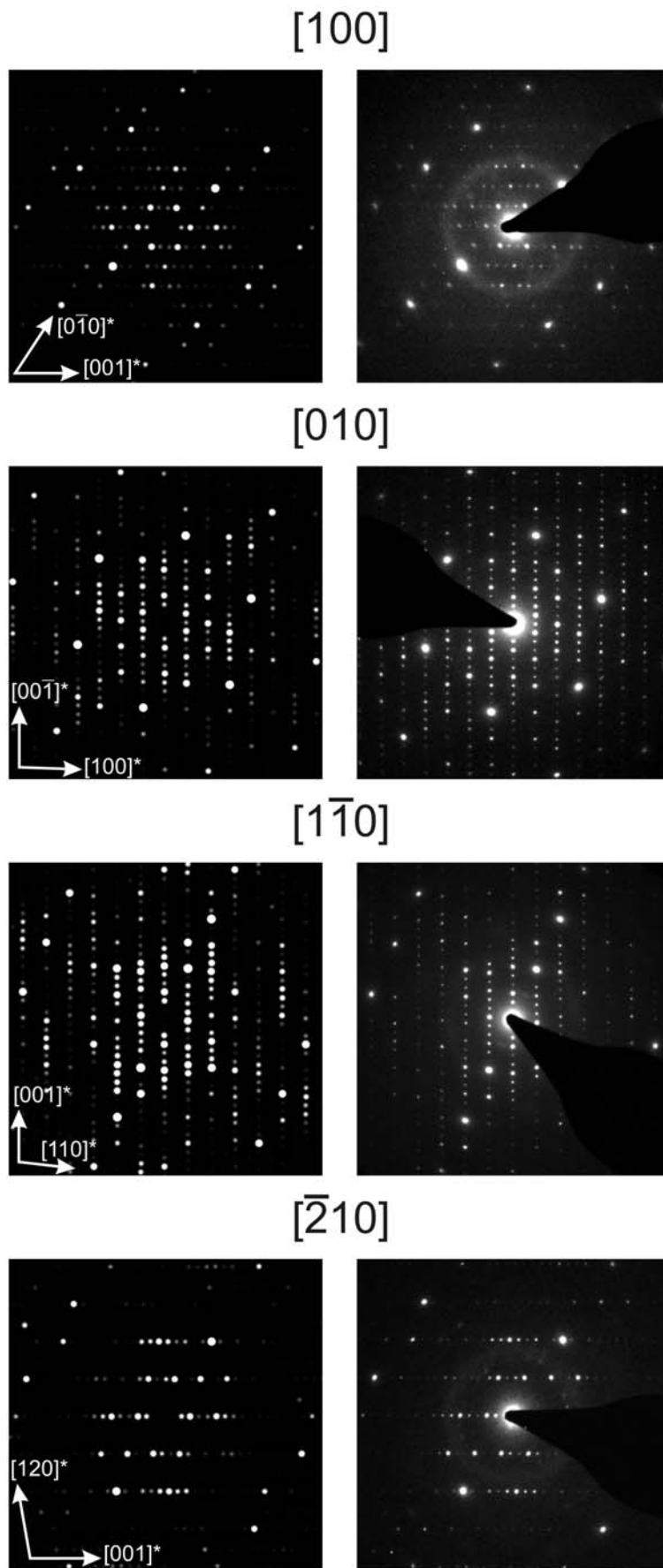


Abbildung 3.23: Simulierte (links) im Vergleich zu den experimentellen PED-Aufnahmen (rechts) für [100], [010], [1-10] und [-210] von Kristallen der Verbindung $Y_{19}(C_2)_3I_{34}$.

In Abbildung 3.24 sind die HRTEM-Aufnahmen längs [010] mit eingefügten Simulationen für zwei Fokuswerte sowie, vorangestellt, ein Vergleich der berechneten Potentialverteilung mit der Hochauflösungssimulation für $\Delta f = -60$ nm gezeigt. Bei diesem Defokuswert erkennt man ein wabenförmiges Muster aus schwarzen Kontrasten, die ihrerseits Sechsecke bilden. Die dunklen Sechsecke sind den Y_6 -Oktaedern zuzuordnen, wobei jeder dunkle Kontrast einem Yttrium-Atom entspricht. Die schwarzen Kontraste außerhalb entsprechen den Iod-Atomen. Die Umrisslinien der Y_6 -Oktaeder sind eingezeichnet. Die Abfolge der schmalen und breiten Abstände zwischen den verschiedenen Reihen wurde bereits bei der röntgenografisch ermittelten Struktur angesprochen (siehe oben).

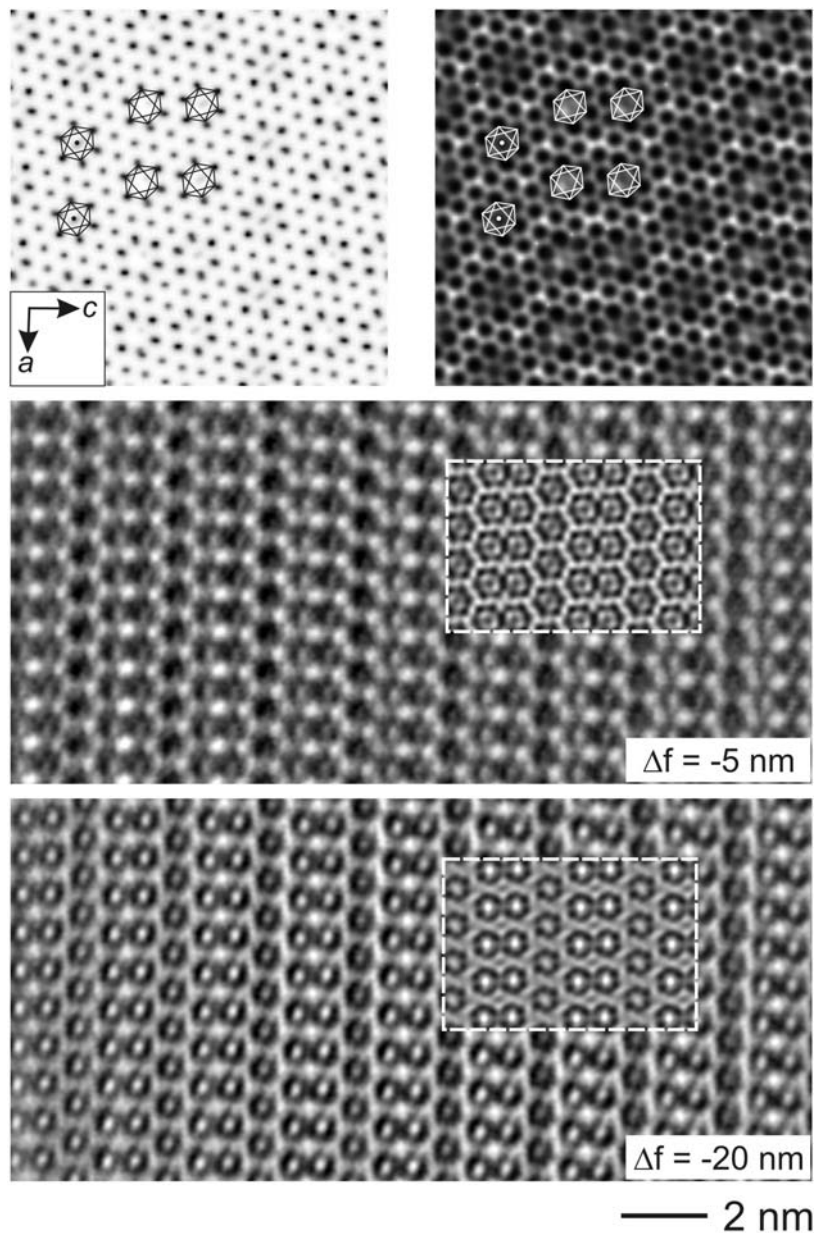


Abbildung 3.24: Oben: Projiziertes Potential (links) und simulierte Abbildung (rechts, $\Delta f = -60$ nm, $t = 5.2$ nm) längs [010]. Experimentelle Abbildungen mit eingefügten Simulationen (Mitte: $\Delta f = -5$ nm, unten $\Delta f = -20$ nm, jeweils $t = 5.2$ nm).

Die Kontraste in den experimentellen Hochauflösungsbildern stimmen sehr gut mit den Simulationen überein. Für $\Delta f = -5$ nm ist die Unterscheidung zwischen dunklen Punkten (Yttrium-Atome) und hellen Lücken (Iod-Atome) besonders deutlich. Die schwarzen Sechsecke, welche besonders dunkel durch die dahinterliegenden isolierten Yttrium-Atome erscheinen, sind von hellen Stegen umgeben. Bei einem Defokuswert von $\Delta f = -20$ nm ist diese Zuordnung der Kontraste zu den Oktaedern noch eindeutiger zu erkennen, und auch hier verursachen die isolierten Atome ein dunkleres Zentrum der jeweiligen Sechsecke.

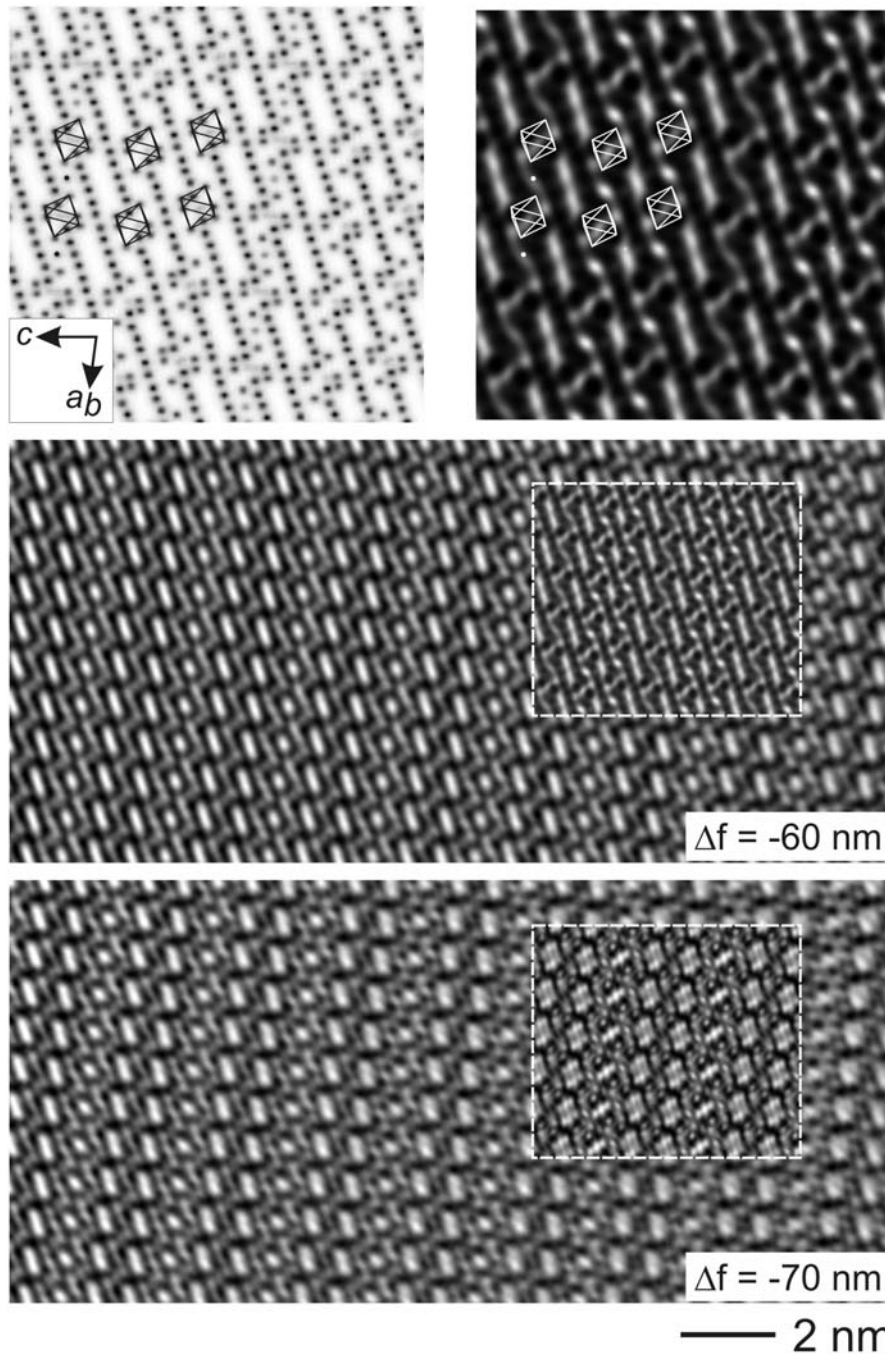


Abbildung 3.25: Oben: Projiziertes Potential (links) und simulierte Abbildung (rechts, $\Delta f = -60$ nm, $t = 5.6$ nm) längs $[1-10]$. Experimentelle Abbildungen mit eingefügten Simulationen (Mitte: $\Delta f = -60$ nm, unten $\Delta f = -70$ nm, jeweils $t = 5.6$ nm).

Die Ansicht entlang der Flächendiagonalen $[1-10]$ in Abbildung 3.25 bildet die Oktaeder ebenfalls diskret ab. Das projizierte Potential zeigt parallele diagonale Reihen dicht gestaffelter dunkler Kontraste, die in der Struktur den Yttrium-Atomen entsprechen, welche die Ecken der Oktaeder bilden. Sie finden sich in der Simulation im Scherzer-Fokus im rechten Bild ebenfalls an den dunkelsten Stellen, die innerhalb der schwarzen Reihen auftreten. Letztere entsprechen der Teilstruktur der Iod-Atome. Innerhalb jeder dritten vertikalen Oktaederreihe treten zudem dunkle Kontraste auf, die mit den isolierten Yttrium-Atomen korrelieren. Auch bei einem Defokuswert von $\Delta f = -60$ nm treten diese unterschiedlich langen, diagonal verlaufenden hellen Streifen auf. Diese werden abgegrenzt durch dunkle Kontraste, welche ebenfalls als Yttrium-Atome zu interpretieren sind. Nur wenig Unterschied dazu zeigt sich bei -70 nm, allerdings sind die weißen Streifen breiter und beginnen bereits ein wenig aufzufächern. Die kleineren weißen Flecken bestehen im Gegensatz zur Simulation nur aus einem hellen Kontrast statt aus drei diagonal aneinander gereihten, was auf die grobe Abstufung der Defokuswerte in Schritten von 5 nm zurückzuführen ist. Insbesondere um diese Flecken herum sind die schwarzen Kontraste sehr klar aufgelöst.

Auch längs $[-210]$ korrespondieren die im Potentialbild eingezeichneten Cluster mit den simulierten Kontrasten für $\Delta f = -60$ nm (siehe Abbildung 3.26). Während im Potential die dunklen Kontraste den Ecken der Cluster entsprechen, liegen die Oktaederzentren im Bild des Scherzer-Fokus an den hellsten Stellen. Auch in dieser Darstellung wechseln sich eine Doppelreihe mit engem Abstand und eine versetzte Einzelreihe, die dem isolierten Yttrium-Atom überlagert ist, mit weiterem Abstand ab.

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

entweder die Abfolge zweier heller Reihen mit einer hellgrauen oder einer hellen mit einer hellgrauen ohne regelmäßige Aneinanderreihung.

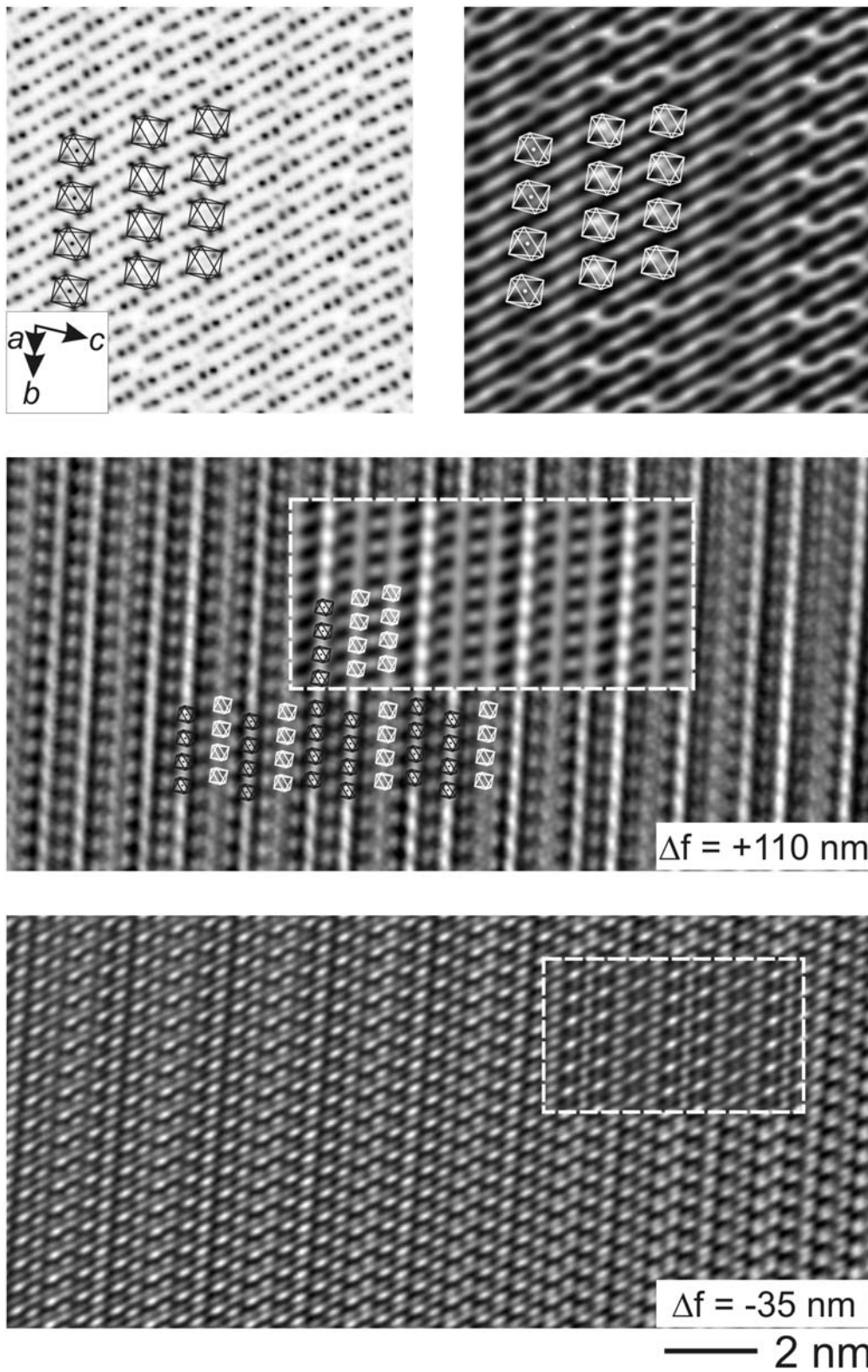


Abbildung 3.26: Oben: Projiziertes Potential (links) und simulierte Abbildung (rechts, $\Delta f = -60$ nm, $t = 5.4$ nm) längs $[-210]$. Experimentelle Abbildungen verschiedener Kristallite mit eingefügten Simulationen (Mitte: im Unterfokus $\Delta f = +110$ nm, unten $\Delta f = -35$ nm, jeweils $t = 5.4$ nm).

Zur besseren Darstellung und zur Interpretation der diversen Reihen durch die Oktaederanordnung sind diese mit verschiedener Helligkeit eingezeichnet. Diese deutliche Fehlordnung lässt darauf schließen, dass die durch Röntgendaten erhaltene Idealstruktur in Wirklichkeit aus den verschiedenen Strukturelementen in unregelmäßiger Abfolge aufgebaut ist. So wechseln sich die Reihen mit und ohne zusätzlichem Yttrium-Atom verschiedentlich ab. Da die Reihen unterschiedlich breit sind, treten in der Folge leichte Abstandsverschiebungen auf. In der Tat zeigt die Fourier-Transformation eines ausgewählten Kristallbereichs (Abbildung 3.26 Mitte) ausgeprägte diffuse Streifen senkrecht zu den fehlgeordneten Schichten (Abbildung 3.27).

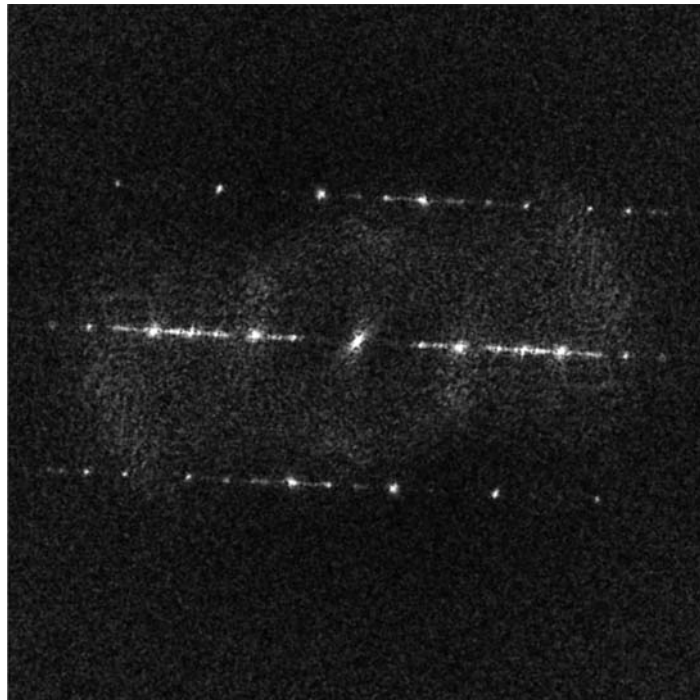


Abbildung 3.27: Fourier-Transformation des Bildausschnittes in Abbildung 3.26 Mitte bei $\Delta f = +110 \text{ nm}$

Zudem müsste sich in diesem Bereich mit der Variation auch die Summenformel ändern, da die beiden Oktaedersorten wie oben beschrieben eine unterschiedliche Umgebung besitzen. Während der Strukturanteil mit den Oktaedern der Sorte **1** die Zusammensetzung $\text{Y}_6\text{C}_2\text{I}_{11}$ besitzt, ergibt sich für den der Sorte **2** mit $\text{Y}_6\text{C}_2\text{I}_{12}$ ein höherer I-Anteil, der jedoch durch das in dieser Reihe zusätzlich auftretende isolierte Yttrium-Atom (YI_3) überkompensiert wird. Mit der Annahme, dass diese Strukturteile durch Iod-Atome wie im Idealkristall verknüpft sind, kann für jede Reihe die lokale Summenformel errechnet werden: In dem abgebildeten Ausschnitt treten 16 Reihen mit Oktaedern der Sorte **1** und 10 Reihen der Sorte **2** auf, womit sich $\text{Y}_{19,4}\text{C}_{5,9}\text{I}_{34}$ als metallreiche Summenformel ergibt. Derartige Fehlorderungen in den Kristallen, die für die Röntgenuntersuchungen verwendet wurden (vgl. Tabelle 3.8), könnten die hohen R -Werte und

Restelektronendichten erklären. Allerdings ist obige Annahme offensichtlich zu sehr vereinfacht; denn die Abschätzung auf der Basis der elektronenmikroskopischen Abbildung ergibt einen erhöhten Metallgehalt im Gegensatz zu dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse.

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

Es bleibt ungeklärt, warum sich die Verbindungen nur aus Ansätzen bilden, die geringe Anteile an *SEN* enthalten. So haben weder wiederholte EDX-Analysen noch der Nachweis mittels $K_2[\text{HgI}_4]$ an ausgelesenen Kristallen einen Hinweis auf die Anwesenheit von Stickstoff geliefert. Auch durch Elementaranalyse der unter dem Mikroskop ausgewählten Kristalle konnte innerhalb der Fehlergrenzen von 0.1 Massen-% (entspricht < 0.8 Atom-%) kein Stickstoff nachgewiesen werden.

Synthesversuche ohne Zusatz an *SEN* lieferten stets andere Produkte, z.B. $SE_6C_2I_7$ oder $SE_6C_2I_{11}$. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes kann *SEN* nicht als Flussmittel dienen. Möglicherweise bilden Carbidnitride geeignete Kristallisationskeime, denn ein Teil der Kristalle der Zielverbindung befand sich in filzigen Büscheln aus $SE_7C_2NI_{12}$ eingebettet. Zudem ergibt die Einwaage (siehe oben), wenn der Stickstoffanteil vollständig zu $SE_7C_2NI_{12}$ umgesetzt wird, als Rest die Zusammensetzung $SE_{18}C_6I_{33}$, was nahezu der Titelverbindung entspricht. Daher ist das beobachtete Produktverhältnis von etwa 50% zu erwarten. Synthesen im stöchiometrischen Verhältnis unter Zugabe von Keimkristallen, sowohl des Carbidnitrids als auch der Titelverbindung, führten nur zu $SE_6C_2I_{11}$ als Hauptprodukt.

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

3.1.5. Teilaufgeklärte Strukturen

Aus einem Ansatz der nominalen Zusammensetzung $\text{La}_{10}(\text{C}_2)_2\text{I}_{15}$ konnten Kristalle selektiert werden, die optisch kaum von den Verbindungen der homologen Reihe zu unterscheiden waren. Die exakte Summenformel der Verbindung ist nicht bekannt, sie kann mit $\text{Ln}_{10}\text{C}_4\text{I}_{14}$ angenähert werden. Ihre Struktur konnte nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden, weshalb die Verbindung als „Phase X“ bezeichnet wird.

Eine Mischung aus Lanthan-Spänen, LaI_3 und Graphit im Verhältnis 5:5:4 wurde zu einer Tablette verpresst und bei 860°C für 14 Tage getempert. Man erhielt einen silbrig-glänzenden Brocken, der vorsichtig gemörsert wurde und danach grau erschien. In dieser Probe konnten viele verhältnismäßig große Einkristalle gefunden werden, die man optisch bereits in mindestens zwei Sorten differenzieren kann. Die Kristalle der Phase X, die in Form schwarzer, gestufter Polyeder auftreten, zerfallen unter mechanischem Druck in Schichten. Außer dieser Verbindung wurden $\text{La}_6\text{C}_2\text{I}_7$ und $\text{La}_5\text{C}_2\text{I}_9$ als Nebenprodukte bei der Synthese gebildet, die zusammen einen ca. 50%igen Anteil haben. Aufgrund der Unkenntnis der exakten Summenformel konnte die Verbindung nur einmal reproduziert werden.

Die im Rasterelektronenmikroskop erhaltene Aufnahme des Kristalls, der zuvor für die Einkristallstrukturanalyse diente, zeigt Abbildung 3.28. Trotz der kurzzeitigen Aussetzung des hydrolyse-empfindlichen Kristalls an Luft sind deutlich die Riefen, Stufen und Schichten in der Kristallmorphologie zu erkennen. Damit wird es nachvollziehbar, warum sich diese Kristalle bei Druck in feine Schichten zergliedern. Dieses erste Indiz für das Vorliegen einer Schichtstruktur sollte bei der späteren Strukturverfeinerung berücksichtigt werden.

Zusätzlich zu der Aufnahme wurde die Zusammensetzung des Kristalls mittels EDX bestimmt, wobei sich als Atomverhältnis La:I 43.4:56.6 ergab. Aus einer weiteren Untersuchung anderer ausgewählter Kristalle aus dieser Probe resultierte als Durchschnittswert für das Verhältnis La:I 42:58, was der Summenformel $\text{La}_{10}\text{I}_{13.8}$ entspricht. Somit scheint die Phase X einen für oktaedrische Clusterverbindungen ungewöhnlich hohen Metallanteil zu besitzen; die bisher metallreichste, auf Doppeloktaedern basierende Verbindung ist $\text{La}_{10}(\text{C}_2)_2\text{I}_{15}$. Es deutet darauf hin, dass die Struktur einen höheren Kondensationsgrad erreicht und nicht nur isolierte, sondern auch zu Ketten verknüpfte Oktaeder enthält. Zum Vergleich soll auf die unendliche Kette hingewiesen werden, die ein Metall:Halogen-Verhältnis von 4:5 besitzt.



Abbildung 3.28: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls der Phase X

Kurz nachdem die Lanthan-Verbindung gefunden wurde, konnten auch in einer Probe im System Praseodym-Iod-Kohlenstoff einige Kristalle der isostrukturellen Verbindung ausgelesen werden. Sie entstanden aus einem Gemenge aus Praseodym-Spänen, PrI_3 und Graphit, die zu einer Tablette verpresst, bei 910°C für 17 Tage getempert wurde. Es entstand ein graues polykristallines Gemenge mit wenig Glanz, in dem vereinzelte winzige Kristalle der Zielverbindung gefunden wurden.

Bevor auf die Verfeinerung der beiden Datensätze und die Beschreibung der Struktur näher eingegangen wird, soll zuerst die originäre Form der Darstellung der Messdaten gewählt werden, nämlich die Präsentation der gemessenen Reflexe. Mit dem für die Messung verwendeten Programm *X-Area* lassen sich für den Bereich der gesamten Ewald-Kugel alle gemessenen Reflexe in Form zweidimensionaler Schnitte darstellen. In den folgenden Abbildungen werden die Aufnahmen der drei Hauptachsen gezeigt, extrem überbelichtet und in dieser Form nicht als Grundlage für die Verfeinerung verwendet. Nur auf diese Weise können die auftretenden diffusen Streifen sichtbar gemacht werden, die wenige Prozent (ca. 3%) der Intensität der stärksten Reflexe besitzen. Wie Abbildung 3.29 zeigt, treten in $hk0$ sehr starke Reflexe mit großen Abständen auf, die ein quadratisches Muster ergeben. In Richtung b^* (vertikal) werden die Zwischenräume von schwächeren Reflexen gedrittelt; in der a^* -Richtung werden die Reihen von sehr schwachen Zwischenreflexen halbiert. In diesem Schnitt besitzen sämtliche Reflexe eine sauber abgegrenzte Form ohne diffuse Anteile.

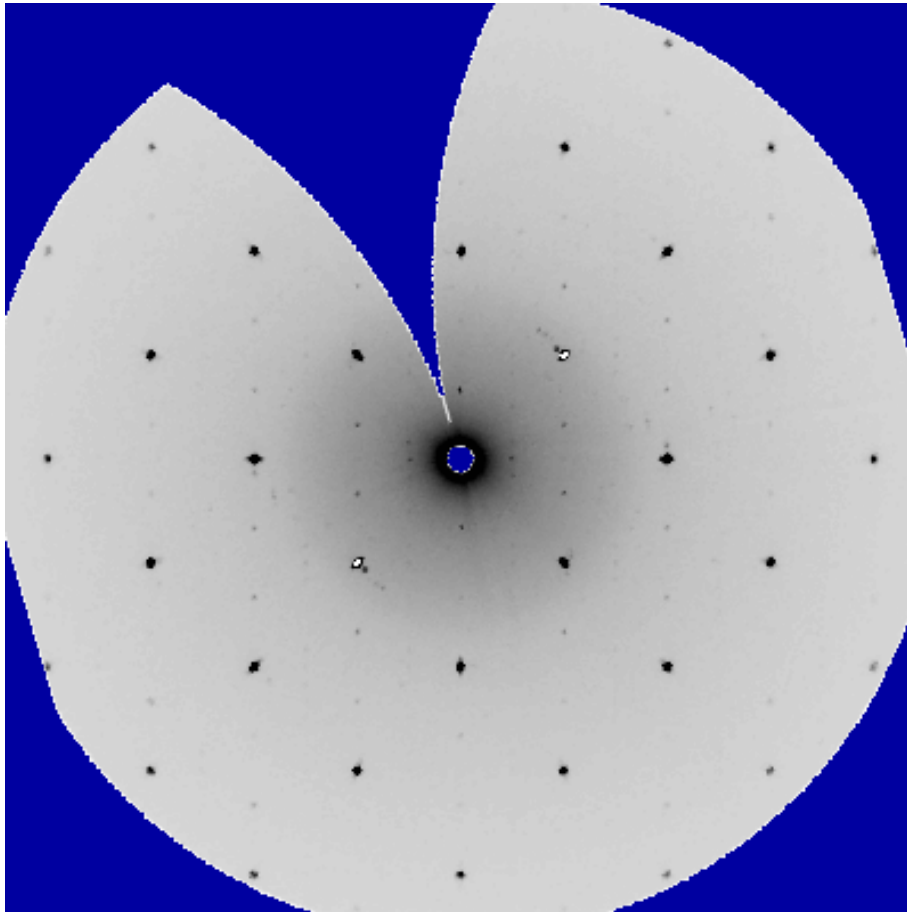


Abbildung 3.29: Reziproker Schnitt durch $hk0$ eines Kristalls der Phase X (a^* horizontal, b^* vertikal)

Den Schnitt durch $h0l$ zeigt die Abbildung 3.30 (a^* horizontal, c^* vertikal), in dem ein deutlich komplexeres Beugungsmuster auftritt. Die stärksten Reflexe bilden eine senkrechte Reihe mit $h = 4n$. Die vier Reflexe $\pm 4 \ 0 \ \pm 12$ sind jeweils von einem schwächeren darüber und darunter umgeben. Entlang $[200]$ liegen die zweitstärksten Reflexe mit engeren Abständen von $l = 4n$ und unterschiedlichen Intensitäten. Auch in den übrigen Reihen mit geraden Werten für h treten eindeutige Reflexe verschiedener Intensität auf. In den vertikalen Reihen mit ungeradem h hingegen finden sich diffuse Streifen zwischen den noch zu lokalisierenden und zu indizierenden Bragg-Reflexen, die teilweise leicht in a^* -Richtung herausgerückt erscheinen. Diese Bragg-Reflexe liegen dicht beieinander, woraus die mit ca. 38 \AA relativ lange c -Achse resultiert. Die diffusen Streifen sind nicht durchgängig, sondern haben Lücken, die zu höheren Indices zunehmen. Dabei fällt auf, dass bei den Streifen für $h = 3, 5, 7n$ die Lücken versetzt sind und immer dort auftreten, wo sich in der vorigen Reihe die Streifen befanden. Die zu dieser um 90° gedrehte Blickrichtung entlang a^* muss zeigen, ob die Streifen eine zweidimensionale Ausdehnung besitzen.

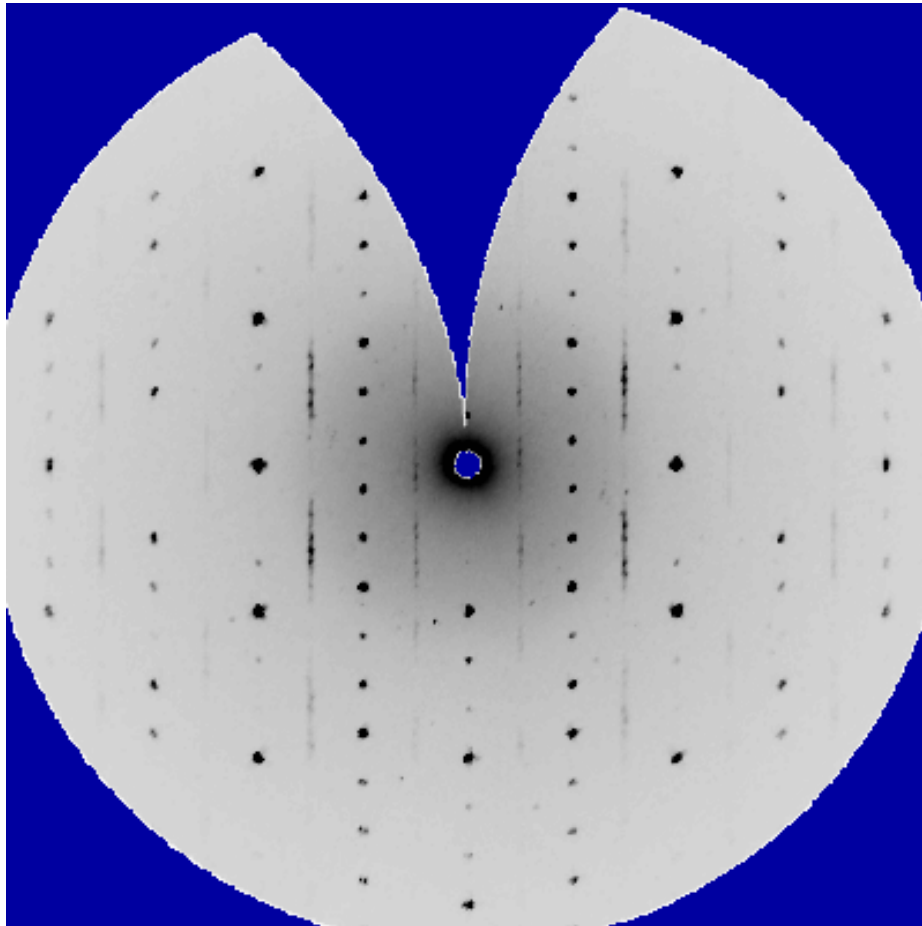


Abbildung 3.30: Reziproker Schnitt durch $h0l$ eines Kristalls der Phase X (a^* horizontal, c^* vertikal)

In Abbildung 3.31 ist die $0kl$ -Schicht zu sehen, die keinerlei diffuse Anteile aufweist. Wie bereits in den beiden vorigen Schichten sind auch hier dieselben starken Reflexe in zwei senkrechten Reihen mit $k = 12n$ angeordnet. Das Auffälligste an diesem Beugungsbild sind aber im Vergleich zu den bisherigen Linienmustern die Reflexanordnungen zwischen den starken Reihen. Diese haben die Form eines Zick-Zack-Musters mit unterschiedlichen Intensitäten, das unterbrochen ist und dadurch an ein stilisiertes „W“ erinnert. Dass in der $0kl$ -Ebene keine diffusen Anteile auftreten, war bereits aus der vorherigen Schichtaufnahme vorherzusehen, da diese nur für ungerade Werte von h auftreten. Es erstaunt daher nicht, dass erst in $1kl$ diffuse Streifen auftreten, die das Beugungsbild beherrschen. Es finden sich außerhalb der diffusen Reihen keinerlei Bragg-Reflexe, lediglich die dunklen Punkte darin können als solche angesehen werden. Dieses Bild wie auch zwei weitere mit ungeraden Indices finden sich im Anhang (Abbildung A-1.7, A-1.8 und A-1.9). Sie alle zeigen eine signifikante Modulation der diffusen Streifen entlang b^* . Es ergibt sich ein alternierendes Muster von Dreierreihen, einer leeren Reihe, einer Reihe mit schwachen Reflexen, einer leeren Reihe et cetera.

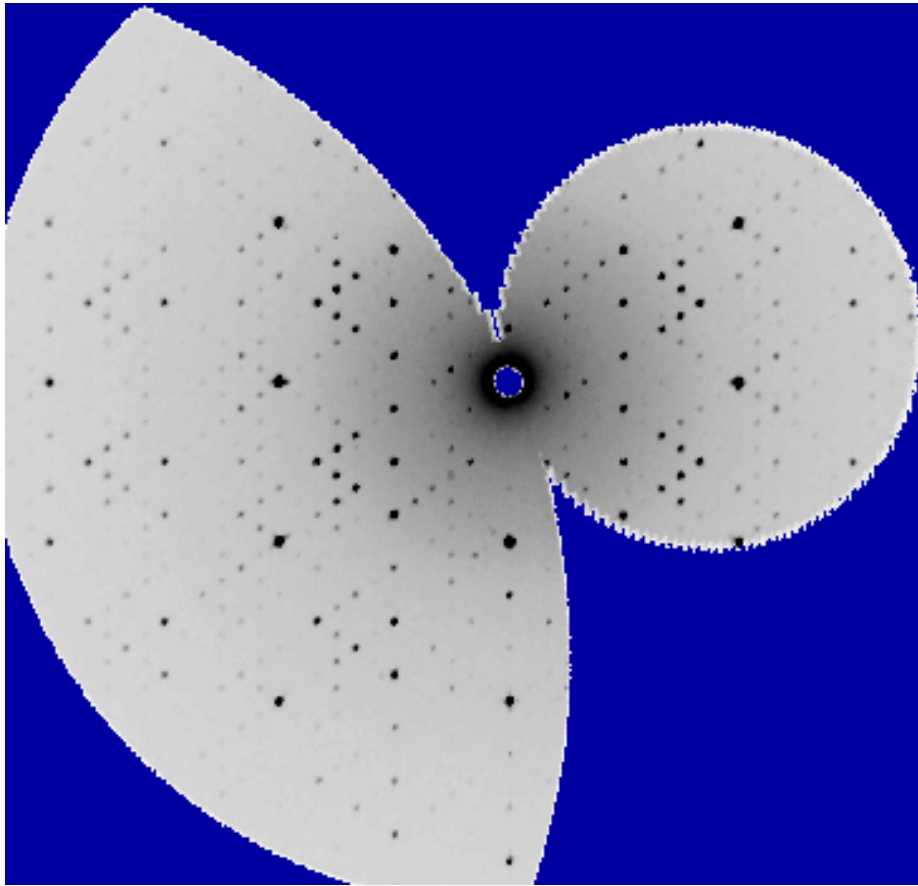


Abbildung 3.31: Reziproker Schnitt durch $0kl$ eines Kristalls der Phase X (b^* horizontal, c^* vertikal)

Im Falle von $1kl$ befinden sich die intensivsten diffusen Streifen in $1\pm 5l$, $1\pm 6l$ und $1\pm 7l$, die drei im Zentrum und daneben sind etwas schwächer, während die höher indizierten gerade noch sichtbar sind. In der übernächsten Schicht ändert sich die Intensitätsverteilung, so dass die stärksten Intensitäten im Zentrum auftauchen, anschließend mit $k = 5-7$ deutlich schwächere und weiter außen bei $k = 11-13$ wieder etwas markantere. Dieses Muster wechselt sich in jeder zweiten Schicht ab und ist ebenfalls in den dazu orthogonalen Schichten entlang b^* zu erkennen, deren diffuse Anteile genau mit dieser Periode variieren.

Die charakteristischen Dreiereinheiten erscheinen auch unabhängig davon an anderen Stellen, z.B. besteht die oben beschriebene W-förmige Zick-Zack-Anordnung jeweils aus drei Reflexen pro Richtung.

Es sollte noch erwähnt werden, dass man aus der Tatsache, dass sich die diffusen Streifen in zwei Dimensionen ausdehnen und es sich somit vielmehr um diffuse Stäbe handelt, auf eine Schicht- oder Stapelfehlordnung im Realraum schließen kann. Diese würde sich in einer Verschiebung von kristallographischen Ebenen längs c äußern.

Die Integration der Datensätze mit diffusen Anteilen erfolgte, soweit dies möglich war, ausschließlich unter Berücksichtigung der Bragg-Intensitäten. Somit sollte in erster Näherung ein Modell der idealen Struktur zugänglich sein, das jedoch aufgrund der unvollständigen Datenmenge mit einigen Ungenauigkeiten behaftet ist. So konnte auch kein endgültiges, strukturell überzeugendes Modell erhalten werden. Im Folgenden werden die Ergebnisse für das vorläufige beste Modell sowie für ein alternatives Modell dargestellt und diskutiert.

In Tabelle 3.9 werden die Daten der (vorläufigen) Strukturverfeinerung von Einkristallen beider Elementkombinationen (Lanthan-Iod bzw. Praseodym-Iod) angegeben. Die übrigen Daten der Strukturverfeinerung finden sich in Tabelle A-3.24 bis A-3.28 im Anhang.

Tabelle 3.9: Kristalldaten und (vorläufige) Strukturverfeinerung für Phase X

Summenformel	La ₁₀ C _x I _{14.1}	Pr ₁₀ C _x I _{13.9}
Molmasse	3178.39 + x g/mol	3173.01 + x g/mol
Farbe, Form	schwarz, Polyeder	schwarz, Polyeder
Temperatur	293(2) K	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)	0.71073 Å (MoK α)
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>I mmm</i>	<i>I mmm</i>
Zelldimensionen	$a = 8.830(1)$ Å, $b = 26.305(2)$ Å, $c = 37.800(3)$ Å	$a = 8.708(2)$ Å, $b = 25.931(5)$ Å, $c = 37.277(8)$ Å
Zellvolumen	8779.8(12) Å ³	8417.7(30) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	1	1
Berechnete Dichte	5.421 g/cm ³	5.690 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	21.670 mm ⁻¹	24.205 mm ⁻¹
$F(000)$	11905	12085
Kristallgröße (in mm)	0.24 × 0.18 × 0.15	0.09 × 0.09 × 0.08
Diffraktometer	IPDS II	IPDS II
Gemessener ϑ -Bereich	1.89° ≤ ϑ ≤ 27.39°	2.20° ≤ ϑ ≤ 32.05°
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 11, -33 ≤ k ≤ 33, -47 ≤ l ≤ 47	-12 ≤ h ≤ 12, -33 ≤ k ≤ 32, -55 ≤ l ≤ 55
Anzahl d. gemessenen Reflexe / unabhängig	34404 / 5177	51202 / 7232
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Max., min. Transmission	0.1791, 0.0760	0.3475, 0.1937
Strukturlösung	Direkte Methoden	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix-Least-Squares für F^2	Vollmatrix-Least-Squares für F^2
Daten / Parameter	5177 / 211	7232 / 209
Goodness-of-Fit für F^2	0.981	1.279
R -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.1414$, $wR2 = 0.3409$	$R1 = 0.1760$, $wR2 = 0.3995$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.2180$, $wR2 = 0.3848$	$R1 = 0.2477$, $wR2 = 0.4408$
Größtes Maximum / Minimum	5.824 / -8.698 e·Å ⁻³	8.687 / -19.452 e·Å ⁻³

Die Strukturverfeinerung erfolgte in der Raumgruppe $I m m m$. Dieses Modell ergibt zwar nicht die bestmöglichen R -Werte bzw. Restelektronendichten, die bei einer alternativen Verfeinerung in der azentrischen Raumgruppe $I 2 m m$ erhalten werden. Jedoch erkennt der „Symmetriecheck“ im *PLATON*-Programm drei orthogonale Spiegelebenen. Zudem macht die Struktur chemisch mehr Sinn, da sämtliche Atome der entstehenden Oktaeder gefunden werden können.

Bis auf geringfügige Unterschiede sind die aus den Datensätzen der Lanthan- und der Praseodym-Verbindung erhaltenen Strukturen vergleichbar. Sie sind aus Ln -Oktaedern aufgebaut, die teilweise kantenverknüpft sind und dadurch Schichten senkrecht zu $[001]$ bilden. Diese Schichten sind entlang $[001]$ gestapelt, wobei sie allerdings nicht durchgehend in zwei Dimensionen ausgebildet sind, sondern Lücken aufweisen. Am Beispiel der Praseodym-Verbindung (Abbildung 3.32) ist die Struktur annähernd entlang $[100]$ dargestellt. Durch die leichte Kippung wird die Anordnung in der dritten Dimension besser sichtbar. Es ist zu erkennen, dass sich pro Elementarzelle fünf Schichten (davon gehören vier zu einer Elementarzelle) entlang der langen c -Achse aufreihen, wobei die erste und dritte bzw. die zweite und vierte durch die Spiegelebenen und die Innenzentrierung symmetrieäquivalent sind.

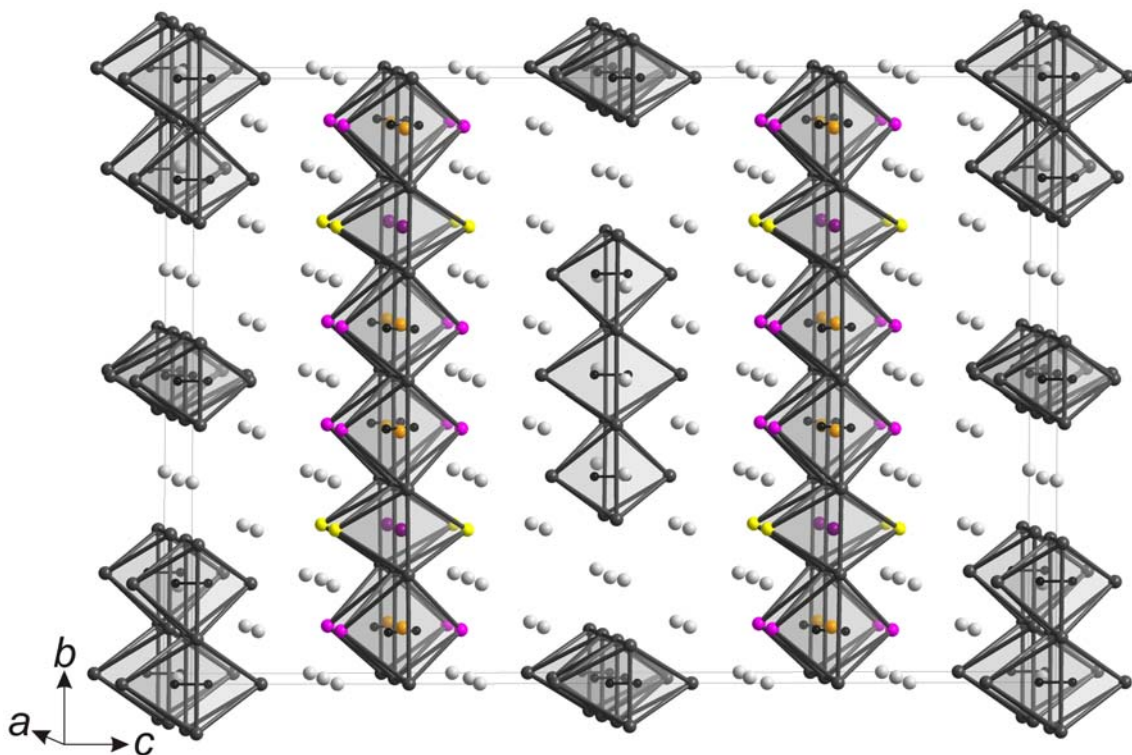


Abbildung 3.32: Projektion der Struktur von Phase X (Pr-Verbindung) etwa entlang $[100]$

An dieser Stelle treten die ersten gravierenden Probleme mit dieser Struktur auf. Jedes Oktaeder sollte von einer C_2 -Hantel zentriert sein, wie dies bei (fast) allen anderen vergleichbaren Verbindungen auch der Fall ist. Doch können aufgrund der schlechten Datenqualität oder der Fehlordnung zwar bei der Praseodym-Verbindung sechs von sieben möglichen

Kohlenstoffpositionen, bei der Lanthan-Verbindung trotz (oder gerade wegen) der geringeren Restelektronendichte aber keine einzige gefunden werden, vorausgesetzt, dass alle Oktaeder von C_2 -Hanteln zentriert werden.

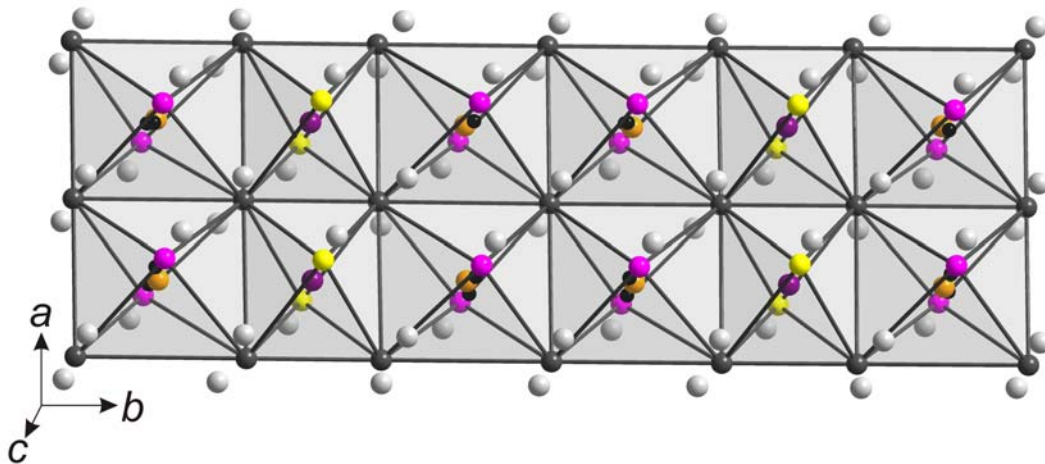


Abbildung 3.33: Projektion einer Oktaederschicht von Phase X (Pr-Verbindung) etwa entlang [001]

Stattdessen bzw. zusätzlich lassen sich in der zweiten und vierten Reihe Iodpositionen im Zentrum der Ln -Oktaeder verfeinern (orange und violette Kugeln in Abbildung 3.33), die nur zu 68 und 50% (für Pr) bzw. 81 und 39% (für La) besetzt sind. Dies sind nicht die einzigen unterbesetzten Positionen in der Struktur. Sämtliche (farbig abgesetzten) Spitzenatome dieser Reihe sind ebenfalls deutlich unterbesetzt, wobei sich ein systematischer Zusammenhang ergibt. Die gelb dargestellten Ln -Atome sind im Falle der Praseodym-Verbindung zu ca. 72% besetzt, die magenta-farbenen zu ca. 32 bzw. 34%, d.h. wenn in drei Vierteln der Fälle die gelben Atome in der Struktur auftreten, bilden sie zwei isolierte Bänder aus Einzeloktaedern, deren Kanten rechts und links von je einem (orange-farbenen) Iod-Atom koordiniert werden, welches dazu passend eine Besetzung von ca. 68% aufweist (Abbildung entlang [001] als Aufsicht auf die Oktaederbänder). Bei der Lanthan-Verbindung liegt die Übereinstimmung bei 75% für das Lanthan- und 81% für das Iod-Atom. Da das zentrale Ln -Atom jedoch vollständig besetzt ist, würde in dieser Konstellation zwischen den Oktaederreihen eine Reihe isolierter Ln -Atome auftreten, die vollständig von Iod-Atomen umgeben sind. Dies wäre ein ungewöhnliches, aber nicht unmögliches Strukturelement.

In einem Drittel der Fälle sind die magenta-farbenen Ln -Positionen besetzt, welche dann Doppelbänder aus Oktaedern bilden. Deren Kanten werden von (violetten) Iod-Atomen koordiniert, die mit 50% Besetzung allerdings ein wenig überbesetzt sind, um diesem Besetzungsmodell vollständig zu genügen. Bei der Lanthan-Verbindung passen die verfeinerten Werte etwas besser zueinander. Hier weisen beide Metall-Positionen einen Besetzungsgrad von

24% auf, das koordinierende Iodatom 39%, sodass sich in Summe aller drei Lanthan-Positionen eine vollständige Besetzung ergibt.

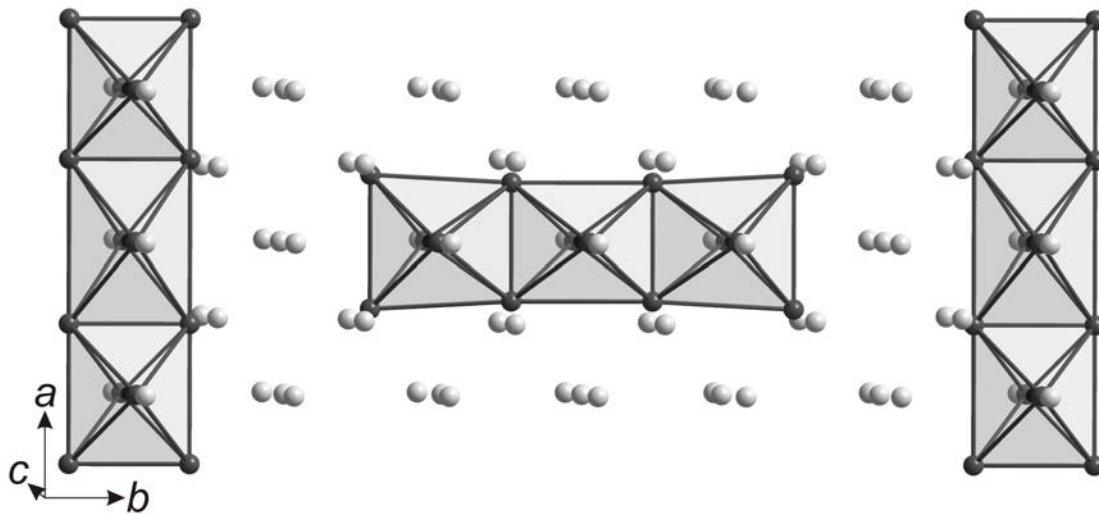


Abbildung 3.34: Projektion der anderen Oktaederschicht von Phase X (Pr-Verbindung) etwa entlang [001]

Die zweite unterbrochene Oktaederschicht im Zentrum der Elementarzelle wird ausschließlich aus vollbesetzten Ln -Atomen aufgebaut (Abbildung 3.34). Diese bilden Stränge aus Einfachoktaedern entlang der a -Achse. Dabei ist zu beobachten, dass symmetriebedingt je nach Strang entweder das mittlere oder die beiden äußeren Spitzenatome nach innen versetzt sind, d.h. eine Stauchung des Oktaeders und eine Verkürzung von dessen Kanten bewirken. Da sich im Zentrum offensichtlich auch eine C_2 -Hantel und kein isoliertes Kohlenstoff-Atom als Ursache befindet, ist die Ursache unklar.

Als weiteres Strukturelement finden sich isolierte Dreifachoktaeder, die längs [010] ausgerichtet sind. Diese werden von C_2 -Hanteln zentriert, deren C-C-Abstände mit 1.40 bzw. 1.44 Å normale Werte für eine verkürzte C-C-Einfachbindung annehmen. Dabei sind die beiden äußeren Oktaeder wiederum etwas gestaucht, d.h. die Ln - Ln -Bindungen sind um ca. 0.2 bzw. 0.4 Å gegenüber dem normalen Oktaeder verkürzt (s. Diskussion der Bindungslängen im Anschluss). Im Falle der Lanthan-Verbindung treten in der Nähe dieses Dreifachoktaeders noch Restelektronendichten auf. Zum einen finden sich zwischen den parallel ausgerichteten Dreiereinheiten auf Höhe der Spitzenatome Restdichten, die als Lanthan-Atome mit ca. 39% Besetzung für die beiden äußeren und mit ca. 10% Besetzung für das innere verfeinert werden können. Jedoch besitzen die so entstehenden Oktaeder mit bis zu 4.7 Å extrem lange Metall-Metall-Abstände, die nicht mehr als Bindungen bezeichnet werden können (Abbildung 3.35). Zum anderen taucht neben den Basisatomen in der verknüpfenden Kante nach außen hin im Abstand von ca. 1.0 Å ein Peak auf, der als Splitposition mit dem benachbarten Lanthan-Atom gerechnet werden kann, was ein Verhältnis von exakt 80:20 ergibt. Damit würde zumindest der

Atomabstand in der verknüpfenden Kante deutlich reduziert. Dennoch macht diese Anordnung chemisch keinen Sinn, da die weiteren Spitzenatome zusätzlich und nicht alternativ, zudem unterschiedlich besetzt, und die einzige Splitposition in der verknüpfenden Kante auftritt. Ob es sich dabei lediglich um durch die Fehlordnung bedingte Artefakte handelt, lässt sich nicht abschließend aufklären.

Alle übrigen Iod-Atome in der Umgebung der Oktaeder sind zu 100% besetzt.

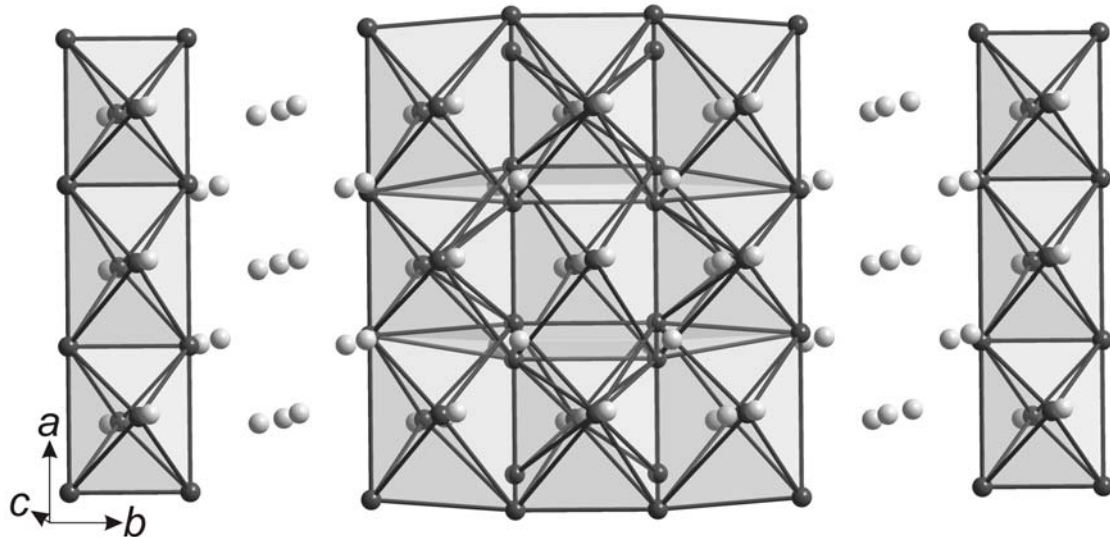


Abbildung 3.35: Projektion der anderen Oktaederschicht von Phase X (La-Verbindung) etwa entlang [001]

Die Betrachtung der Abstände zu den Metallatomen erfolgt an der Praseodym-Verbindung, da dort auch die Abstände zu den vorhandenen Kohlenstoffatomen diskutiert werden können. Die Bindungslängen der Praseodym-Atome untereinander liegen zwischen 3.378 und 4.206 Å. Dabei treten die kürzesten Bindungsabstände in der verknüpfenden Kante des Dreifachoktaeders auf, wie dies bereits von den Clusterverbindungen her bekannt ist, und in der Basisfläche des isolierten Oktaederstrangs. Die längsten Bindungen von mehr als 4 Å verbinden in der zweiten Schicht die Basisatome des Oktaeders mit den gelb gekennzeichneten apikalen Atomen. Die benachbarten, leicht gestauchten Oktaeder weisen ebenfalls ausgedehnte Kantenlängen von der Basis zu den Spitzen von ca. 4 Å auf. Ihre Abstände innerhalb der Basis sind mit 4.66 Å außerhalb des Bereichs für eine reguläre Bindung.

Bei den Abständen der Praseodym-Atome zu den Iod-Atomen muss man differenzieren und darf nur die Werte für die tatsächlich koordinierenden und nicht für die „interstitiellen“ Iod-Atome berücksichtigen. So liegen diese im Bereich von 3.036 bis 3.582 Å mit den kürzeren Abständen zu innen-bindenden und den längeren zu außen bindenden Iod-Atomen. Besonders bei den gestauchten Oktaedern sind die Pr-C-Abstände zur Spitze deutlich verkürzt und betragen zum Teil nur 1.8 Å. In den regulären Oktaedern nehmen diese mit ca. 2.3 Å normale Werte an. Die C-

C-Bindungsabstände in den Dreifachoktaedern liegen mit ca. 1.4 Å wie bereits beschrieben im Bereich einer verkürzten Einfachbindung, im isolierten Strang wie auch in der teilbesetzten Schicht jedoch nur zwischen 1.2 und 1.3 Å und damit deutlich unter einer C-C-Doppelbindung. Da die Fehlergrenzen jedoch recht hoch und die Positionen nur schwer zu lokalisieren sind, sollten diese Werte nicht überbewertet werden.

Im Modell der Lanthan-Verbindung tauchen noch drei zusätzliche unterbesetzte Atompositionen auf, die das Dreifachoktaeder zu einem Band verknüpfen. Deren Abstände innerhalb der Basis liegen allerdings mit ca. 4.7 Å deutlich über einer regulären Metall-Metallbindung. Durch die zusätzlich auftretende Splitposition erfährt das Oktaeder zudem noch eine Deformation der Basisfläche. Inwieweit diese Resultate der Realstruktur entsprechen bzw. welche der teilbesetzten Polyeder in welcher Kombination auftreten, kann anhand der Röntgendaten nicht ermittelt werden.

In Rückbetrachtung auf die diffusen Stäbe, die im Beugungsbild auftreten und auf eine Schichtfehlordnung entlang [001] hindeuten, erscheinen diese nach Kenntnis der Struktur nun nachvollziehbar, da sich in der Tat die Schichten in der *ab*-Ebene erstrecken und entlang der *c*-Achse gestapelt sind. In der Idealstruktur sind diese aufgrund der Innenzentrierung versetzt gestapelt. Wenn diese Abfolge nicht eingehalten wird und variiert, führt es zu einer entsprechenden Fehlordnung.

Dass das Modell im Wesentlichen richtig ist, lässt sich durch einen Vergleich der gemessenen Röntgenintensitäten mit simulierten belegen. Dazu wurden aus dem cif-Datensatz mittels des Programms *Emap* die Beugungsbilder der nullten Schicht entlang der drei Hauptachsen für Molybdän-Strahlung berechnet, die im direkten Vergleich mit den experimentellen Schnitten dargestellt sind (Abbildung 3.36 , A-3.37 und A-3.38).

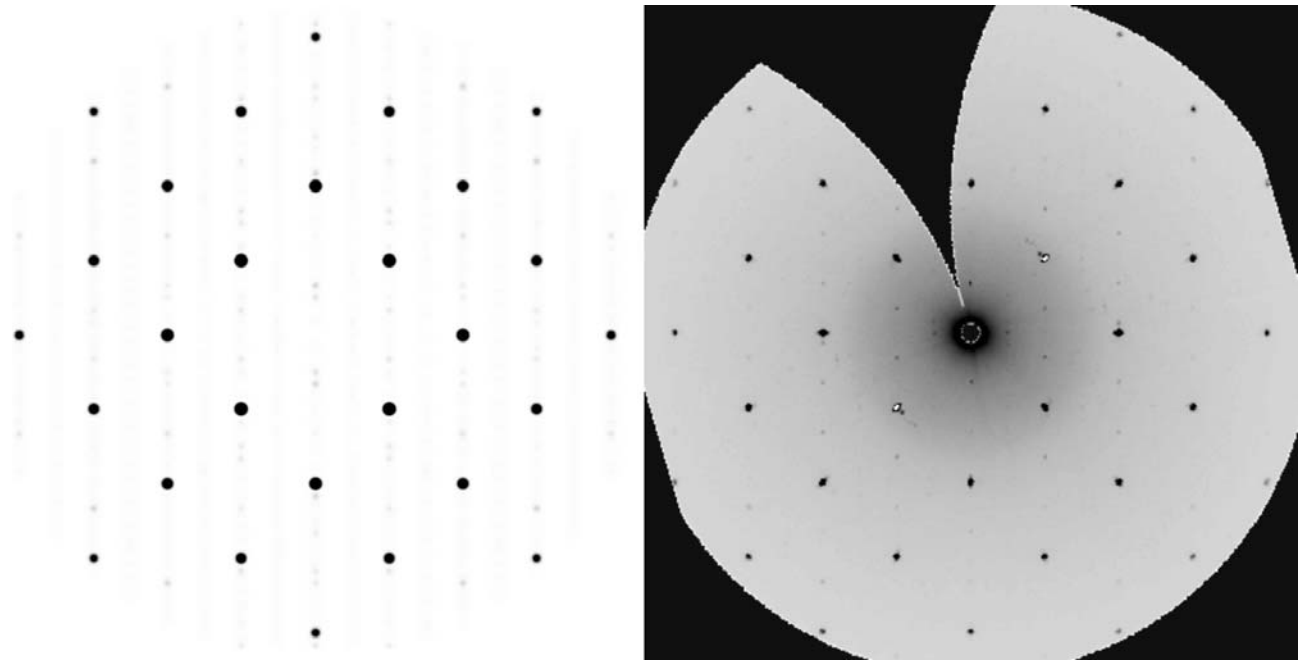


Abbildung 3.36: Reziproker Schnitt (links simuliert, rechts experimentell) durch $hk0$ eines Kristalls der Phase X (a^* horizontal, b^* vertikal)

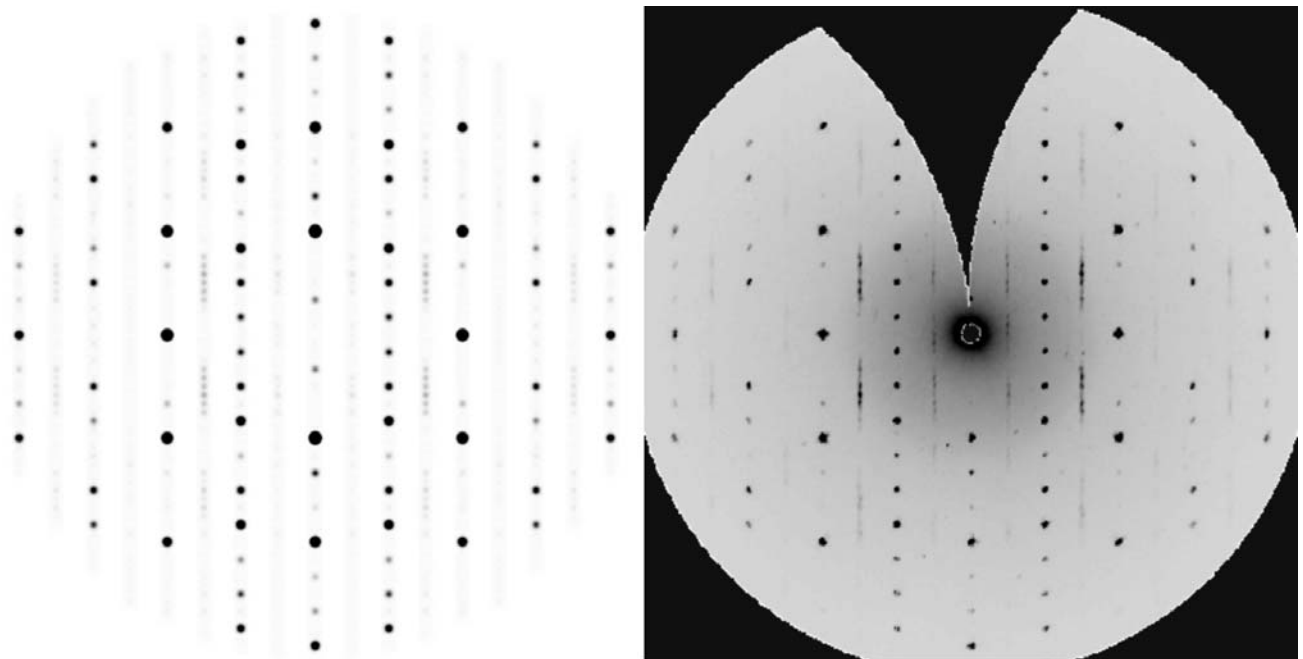


Abbildung 3.37: Reziproker Schnitt (links simuliert, rechts experimentell) durch $h0l$ eines Kristalls der Phase X (a^* horizontal, c^* vertikal)

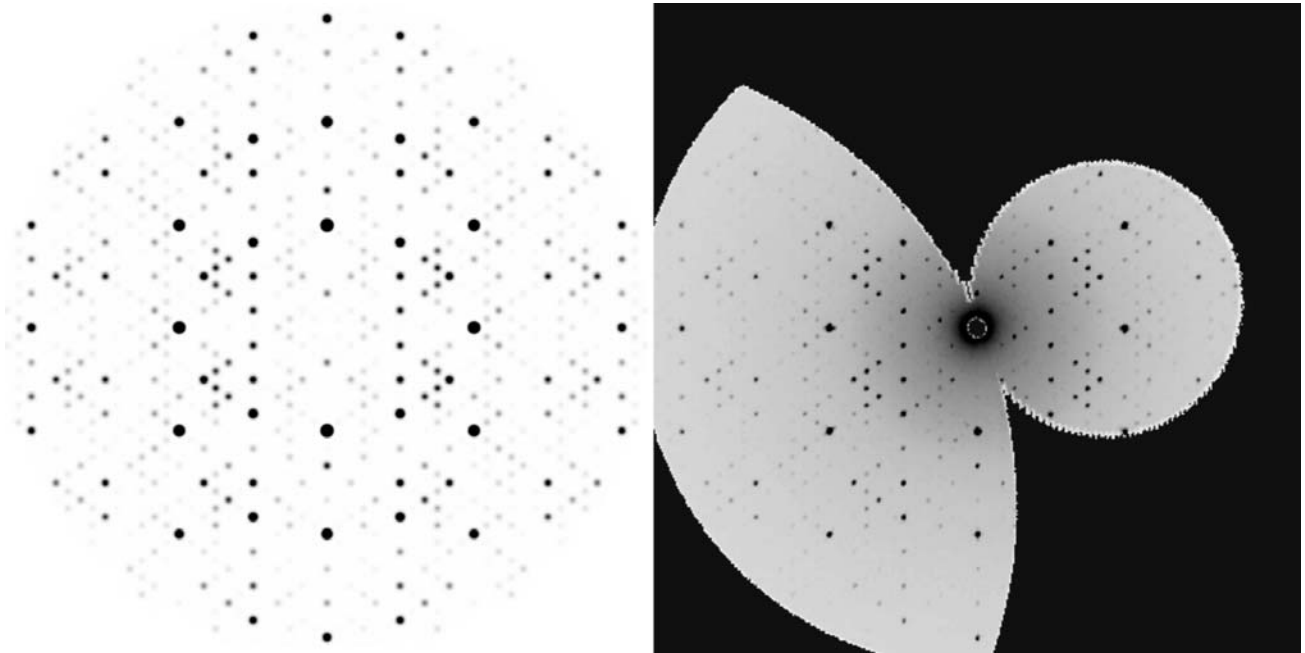


Abbildung 3.38: Reziproker Schnitt (links simuliert, rechts experimentell) durch $0kl$ eines Kristalls der Phase X (b^* horizontal, c^* vertikal)

Sie harmonieren sowohl in der Reflexlage als auch in deren -intensität hervorragend. Insbesondere in der vom Muster her auffälligen $0kl$ -Schicht stimmt das Zick-Zack-Muster in allen Nuancen zwischen den Bildern überein. So sind die Reflexe zwischen der zentralen und der ersten senkrechten Reflexreihe deutlich schwächer als die zwischen der ersten und der zweiten. In der $h0l$ -Schicht tauchen in jeder zweiten senkrechten Reihe starke Reflexe auf, deren Intensitätsverteilung mit den schwächeren dazwischen exakt zwischen Simulation und Experiment übereinstimmt. Von der im Experiment in den ungeraden Reihen auftretenden Einheit der eng beieinander liegenden Reflexe mit diffusen Streifen dazwischen können jedoch nur die Bragg-Anteile simuliert werden, die sich in Form schwacher Reflexstreifen mit Lücken dazwischen äußern. In der dritten Richtung, der $hk0$ -Schicht, sind außer den besonders starken Reflexen nur vereinzelte schwache dazwischen zu erkennen, die größtenteils äquivalent zwischen Simulation und Experiment sind. Daher kann davon ausgegangen werden, dass das vorgestellte Modell bis auf Details richtig ist und nur noch der Interpretation der unpassenden Atomabstände bedarf, was jedoch das Verständnis der diffusen Streuung voraussetzt.

Dennoch soll in knappen Ausführungen ein zweites, zuvor gefundenes Modell beschrieben werden, welches, in der Raumgruppe $I 2mm$ verfeinert, etwas bessere R -Werte und eine ähnliche Struktur liefert. In Tabelle 3.10 sind die Daten dieser Verfeinerung kompakt aufgeführt. Auf eine zusätzliche ausführliche Übersicht der Verfeinerung wird verzichtet und nur auf die wesentlichen Merkmale hingewiesen.

Tabelle 3.10: Kristalldaten und (vorläufige) Strukturverfeinerung für $La_{10}C_xI_{14.8}$

Summenformel	ca. $La_{10}C_xI_{14.8}$
Molmasse	$3267.22 + x$ g/mol
Farbe, Form	schwarz, Polyeder
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$I 2mm$
Zelldimensionen	$a = 8.830(1)$ Å, $b = 26.305(2)$ Å, $c = 37.800(3)$ Å
Zellvolumen	$8779.8(12)$ Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	10
Berechnete Dichte	5.838 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	23.296 mm ⁻¹
$F(000)$	12830
Kristallgröße (in mm)	$0.24 \times 0.18 \times 0.15$
Diffraktometer	IPDS II
Gemessener ϑ -Bereich	$1.89^\circ \leq \vartheta \leq 27.39^\circ$
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 10, -33 \leq k \leq 33, -47 \leq l \leq 47$
Anzahl d. gemessenen Reflexe / unabhängig	34404 / 9630
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix-Least-Squares für F^2
Daten / Parameter	9630 / 328
Goodness-of-Fit für F^2	0.826
R -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.1306, wR2 = 0.2760$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.2279, wR2 = 0.3280$
Größtes Maximum / Minimum	$6.745 / -7.829$ e·Å ⁻³

Auch dieses Strukturmodell besteht aus zwei verschiedenen, unterbrochenen Oktaederschichten, die längs [001] alternieren. Im Wesentlichen unterscheidet es sich in den abweichenden (Unter-) Besetzungen, dem differierenden Schichtaufbau und dem partiellen Fehlen von Spitzenatomen aufgrund der entfallenen Spiegelebene. Die so entstehenden Schichten bestehen aus kanten- und zum Teil auch eckenverknüpften Oktaedern. In Abbildung 3.39 ist die erste der beiden als Aufsicht auf die Oktaeder entlang [001] unter Berücksichtigung der Unterbesetzung dargestellt, d.h. es ist bereits eine Interpretation der Atomverteilung in der Weise erfolgt, dass sie chemisch Sinn macht. So folgt aus einer Besetzung von ca. 30% das Auftreten jedes dritten Oktaeders in einer Reihe, so dass eine stegartige Anordnung aus unendlichen Reihen entlang [100], verbunden über Kanten von Doppeloktaedern dazwischen, resultiert. Allerdings ist nur eine Hälfte der Spitzenatome infolge der Raumgruppe besetzt. Möglicherweise liegt jedoch eine höhere Symmetrie in Form einer Spiegelebene vor, so dass ein äquivalentes Atom hinzukommt. Doch konnte dieses Modell ausschließlich in $I 2mm$ gerechnet werden.

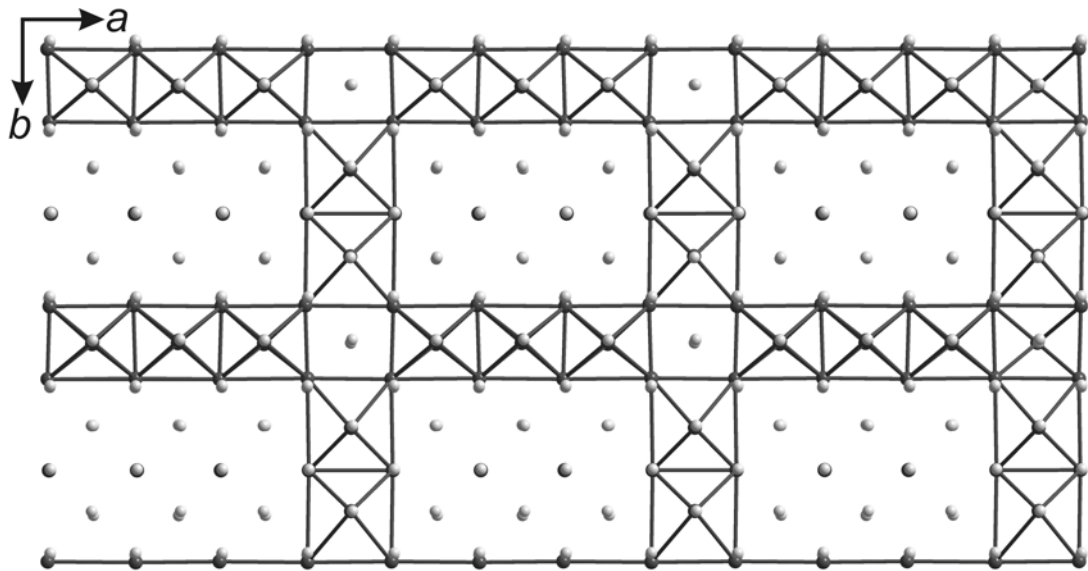


Abbildung 3.39: Projektion einer Schicht der alternativen Struktur von Phase X entlang [001]

Die zweite Schicht ist in Abbildung 3.40 gezeigt. Sie besteht aufgrund mehrerer unterbesetzter Positionen der Spitzenatome aus isolierten Oktaedereinheiten. Unter Berücksichtigung der Besetzung kann man die Struktur so interpretieren, dass drei Dreifachoktaeder entlang [100] aufeinander folgen, von denen zwei isoliert vorliegen und das dritte über die mittlere Kante zu einem orthogonal dazu angeordneten Doppeloktaeder verknüpft ist. Dieses wiederum geht eine ungewöhnliche Verknüpfung über je eine terminale Ecke zu je einem parallelen Doppeloktaeder ein, da sämtliche Basisatome vollständig besetzt sind. Die umgebenden Iod-Atome sind etwa gleich besetzt wie die zu koordinierenden Lanthan-Atome, so dass das Modell in sich konsistent ist. Trotz geringfügig schlechterer *R*-Werte erscheint jedoch das vorher erläuterte Modell chemisch sinnvoller und wurde daher auch ausführlicher behandelt. Dennoch sollte erwähnt werden, dass die Datenqualität keine zweifelsfreien Aussagen erlaubt und somit Raum für Interpretationen lässt.

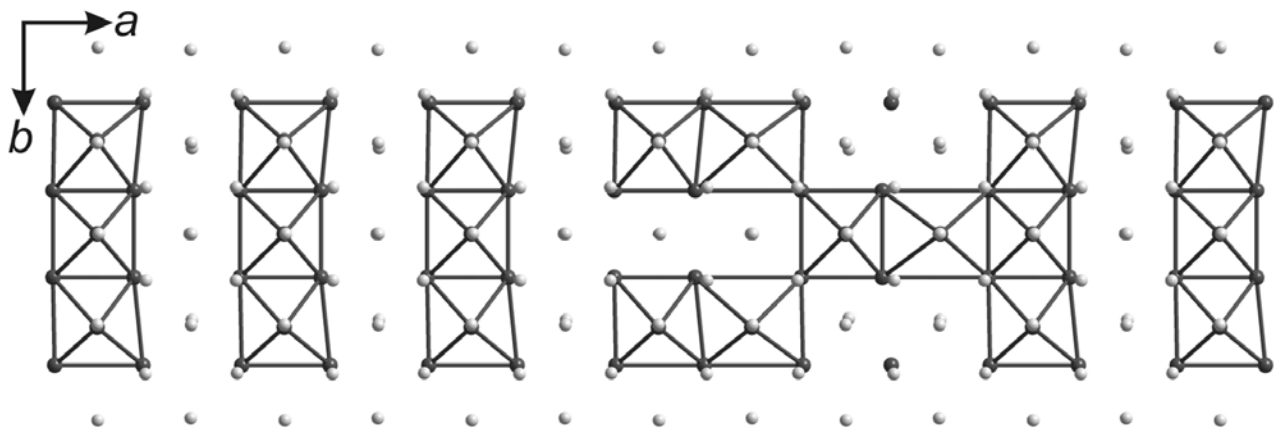


Abbildung 3.40: Projektion einer zweiten Schicht der alternativen Struktur von Phase X entlang [001]

Nach den bisherigen Erkenntnissen ähnelt diese Struktur einer erstmals im Jahre 2002 publizierten Struktur [60, 61]. Dabei handelt es sich um die Verbindung $Ln_{13}Br_{18}B_3$ ($Ln = Gd, Tb$), einem Seltenerdbromidborid, welches aus Bor-zentrierten Seltenerdmetalloktaedern aufgebaut ist. Die Verbindung kristallisiert ebenfalls orthorhombisch in *Immm* mit vergleichsweise langen Gitterparametern von 4, 17 und 28 Å. Die Schichtaufnahmen der Röntgenbeugung weisen zudem gleichfalls diffuse Streifen auf, allerdings nur in einer Raumrichtung, was einer Stabfehlordnung geschuldet ist. Diese wirkt sich so aus, dass in einem Doppeloktaederstrang nur jedes zweite Oktaeder vorhanden ist. Als weiteres Strukturelement treten unendliche Stränge aus Einzeloktaedern auf, die vollständig besetzt sind. Obwohl diese Struktur bedeutend einfacher aufgebaut und weniger fehlgeordnet ist als diejenige der Phase X, bedurfte es erst eines nur geringfügig fehlgeordneten Einkristalls und hochaufgelöster elektronenmikroskopischer Aufnahmen, um die Struktur vollständig zu verstehen.

Elektronenmikroskopie

Offensichtlich sind die Kristalle der Phase X extrem strahlempfindlich, denn während mehrerer elektronenmikroskopischer Untersuchungen konnte die Verbindung zwar mittels EDX-Analysen anhand ihrer (ungefähren) Zusammensetzung und weniger unscharfer Beugungsbilder identifiziert werden, jedoch waren keine Hochauflösungsbilder möglich. Sämtliche Partikel der Zielverbindung, sofern sie rechtzeitig identifiziert werden konnten, wurden innerhalb von Sekundenbruchteilen amorph, was sich in Pulverringen in den SAED-Aufnahmen äußerte. Für eine weitere Untersuchung wurde die in eine Kapillare abgefüllte nahezu phasenreine Probe verwendet, die zuvor bereits mit Pulvermethoden untersucht worden war. Dazu wurde die Kapillare im Handschuhkasten geöffnet, die wenigen Kristalle gemörsert und in einem Zandbergenhalter in das Mikroskop eingeführt. Mit diesem Halter kann die Probe in einer abgedichteten Kammer unter einem Argon-Polster transportiert werden, doch erweist sich dessen Konstruktion als zu labil, um damit scharfe Hochauflösungsaufnahmen zu erzielen. Nichtsdestotrotz konnten von einigen Kristalliten der Zielverbindung Beugungs- und auch Hochauflösungsbilder aufgenommen werden.

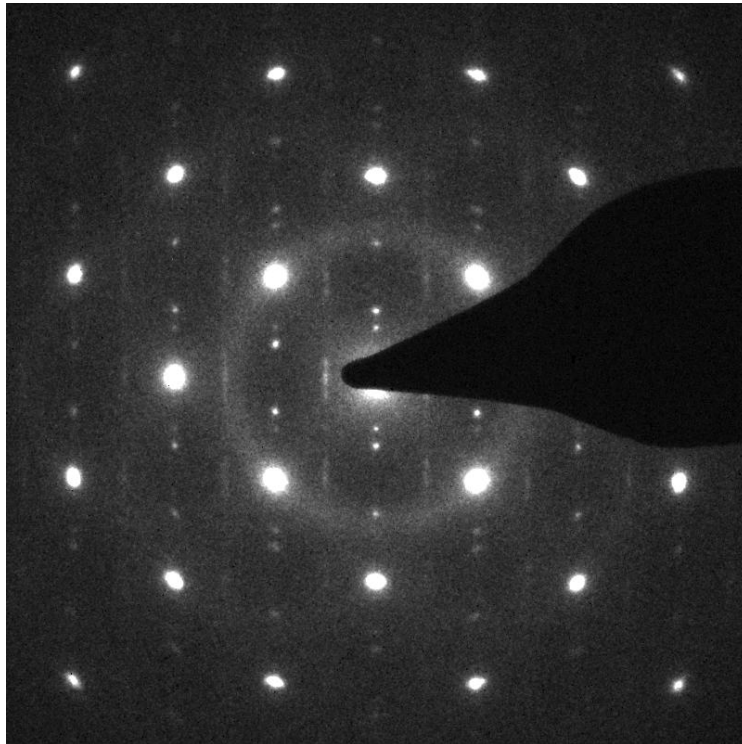


Abbildung 3.41: SAED-Beugungsbild von Phase X entlang c^*

Abbildung 3.41 zeigt beispielsweise ein SAED-Beugungsbild entlang $[001]$, welches neben dem für diesen Pol typischen fast quadratischen Muster starker Reflexe noch Zwischenreflexe aufweist, wie dies auch bei den Schichtaufnahmen der Röntgenbeugung zu sehen war. Ein Teil dieser schwachen Reflexe liegt innerhalb von diffusen Streifen in Richtung $[010]$. Dass in dieser Ebene ebenfalls diffuse Streuung auftritt, ist ungewöhnlich und hat andere Gründe als die Schichtfehlordnung der ab -Ebene. Abbildung 3.42 (links) zeigt auch die Ursache dafür, eine Versetzung der Schichten parallel $[110]$, angedeutet durch die eingezeichnete rote Linie, die im oberen Bereich genau eine helle Reihe überdeckt, im unteren sich dagegen zwischen zwei Reihen befindet.

Im rechten Bild, aufgenommen am selben Kristall, sieht man dieses Muster paralleler Streifen erneut. Diese Reihen bestehen aus mehr oder minder hellen, aneinandergereihten Kontrasten, die wahrscheinlich den Oktaeder bildenden Lanthan-Atomen zugeordnet werden können. Aus dieser trotz Filterung qualitativ schlechten HR-Aufnahme, die noch zu den besten aus dieser Untersuchung zählt, können kaum mehr Details oder Ergebnisse entnommen werden, da die Strahlschädigung bereits zu weit fortgeschritten ist. Möglicherweise korreliert die Helligkeit der abgegrenzten Kontraste mit der Besetzung der jeweiligen Oktaeder(reihen) in der Tiefe. Da jedoch viele Schichten übereinander liegen, kann dazu keine klare Aussage getroffen werden.

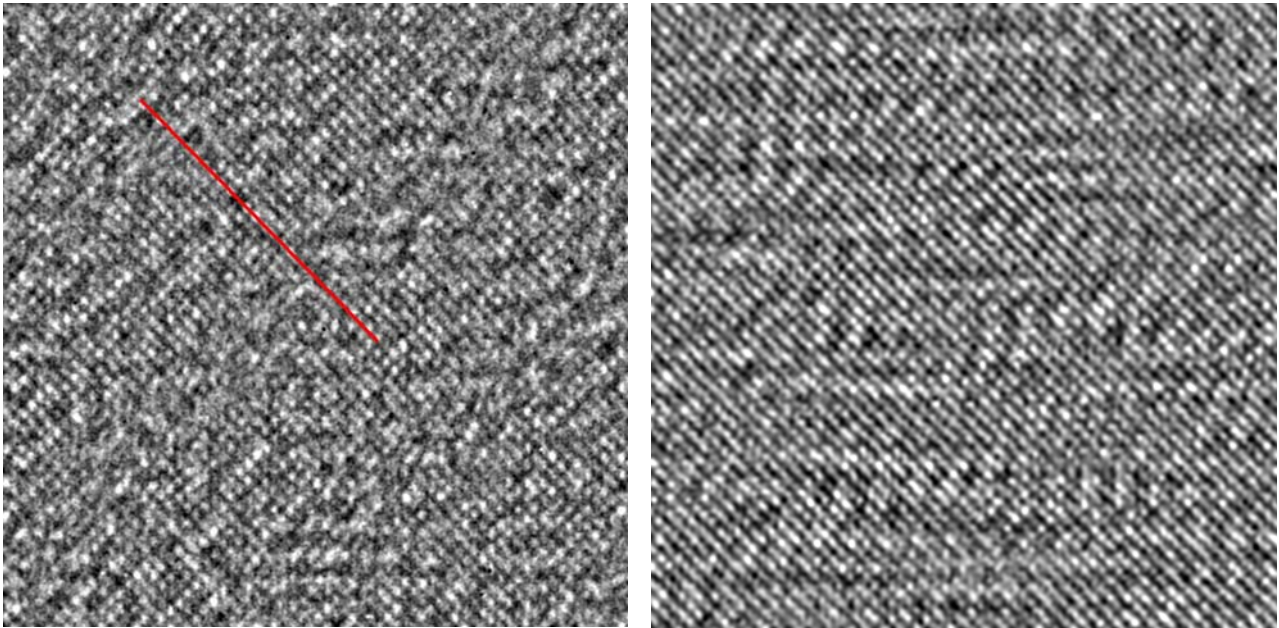


Abbildung 3.42: HRTEM-Aufnahmen an einem Kristallit der Phase X längs c bei verschiedenen Defokuswerten

Zweidimensionale Betrachtung

Ein völlig anderer Ansatz zur Lösung und Verfeinerung der unbekannt Struktur wurde mit der Verwendung zweidimensionaler Beugungsdaten gewählt. Dazu wurden aus dem gemessenen Datensatz diejenigen Reflexe extrahiert, die zu einer nullten Schicht gehören und anhand dieser reduzierten Datensätze das Modell überprüft. Insbesondere die Projektion $0kl$ schien besonders prädestiniert zu sein, da sie ausschließlich Bragg-Reflexe ohne diffuse Anteile enthält. Das bestehende Modell wurde übernommen, wobei bei jedem Verfeinerungszyklus nur wenige Parameter freigegeben und die übrigen fixiert wurden. Es wurden bis auf die Ortsparameter in a -Richtung alle weiteren Parameter mindestens einmal verfeinert. Das Modell konvergierte bis zu einem R -Wert von bestenfalls ca. 9%, wobei sich die ursprüngliche Struktur nur unwesentlich veränderte, wie in Abbildung A-1.10 im Anhang gezeigt ist. Leider ist die Verfeinerung aufgrund der fehlenden Reflexe der übrigen Richtungen nicht ganz stabil, sobald man zu viele Parameter gleichzeitig verfeinert. Zudem kann man auch keine wesentlichen Erkenntnisse über die Besetzung der unterbesetzten Positionen gewinnen.

Bisher unerwähnt geblieben ist die Existenz einer gemischt zusammengesetzten Phase mit Lanthan und Yttrium. EDX-Analysen haben ein Verhältnis La:Y:I von ca. 22:20:58 ergeben, d.h. fast die Hälfte der Metallpositionen ist von deutlich kleineren Yttrium-Atomen besetzt. Dies äußert sich in den verkürzten Achslängen der Elementarzelle insbesondere längs der b -Achse, die ca. 0.9 \AA kürzer ist. Zudem könnte die bessere Unterscheidbarkeit der Yttrium- (39 Elektronen) und Iod-Positionen (53) (im Vergleich zu Lanthan(57)) einen Hinweis auf deren Verteilung in der Struktur geben. Dazu wurden die auf die $0kl$ -Reflexe reduzierten Reflexdateien im Verhältnis zur

Gesamtintensität normiert. Anschließend wurden manuell die stärksten gleichindizierten Reflexe beider Datensätze verglichen und die Intensitätsdifferenz (mit der Lanthan-Verbindung als Referenz) berechnet. Diese Tabelle wurde über Friedel-Äquivalente gemittelt und damit anschließend mittels des *PLATON*-Programms eine Fouriertransformation sowie eine Differenzfouriersynthese auf der Basis des zweiten Modells durchgeführt. Der Vergleich zeigt, dass an den Stellen der Schweratome negative Elektronendichten auftauchen (da die Reflextabelle zahlreiche negative Intensitäten beinhaltet). Auf den Positionen, die im Modell als Iod-Atome angenommen wurden, besitzt die negative Elektronendichte signifikant höhere Werte als auf den Lanthan-Positionen. Das bedeutet, wenn die Intensität der von Iod-Atomen erzeugten Reflexe beider Datensätzen als äquivalent angenommen wird, besitzen die Metallpositionen bei der reinen Lanthan-Verbindung eine höhere Intensität als bei der elektronenärmeren Yttrium-Mischverbindung. Dies bestätigt die Zuordnung der Metall- und Halogenpositionen in beiden Modellen. Zusätzlich treten noch positive Restelektronendichten zwischen den Schweratomen auf, die auf eine Fehlordnung hindeuten.

Eine andere Möglichkeit bot die Anwendung des *charge flipping*-Algorithmus, der in Form des Programms *Superflip* [62] verwendet wurde. Vom Ansatz ausgehend, dass die Elektronendichte an keinem Ort negativ sein darf, werden durch Kombination der experimentellen Amplituden mit den ermittelten Phasen der Struktur Faktoren die konvergierten Struktur Faktoren erhalten. Die theoretischen Hintergründe und Algorithmen sind in [63] beschrieben.

Dem Programm wurden ebenfalls die reduzierten zweidimensionalen Datensätze als Basis eingegeben. Man erhielt die Projektionen aller in der Elementarzelle enthaltenen Atome für die drei Richtungen. Die berechneten Elektronendichtekarten zeigen ein ähnliches Bild wie die oben dargestellten Projektionen, ohne dass ein Erkenntnisgewinn zu verzeichnen wäre.

Um die (Ideal-)Struktur der Verbindung vollständig zu lösen, müsste die diffuse Streuung völlig ausgeblendet und ausschließlich die Bragg-Reflexe für die Verfeinerung verwendet werden. Dies wurde mit den beschriebenen Methoden versucht, doch führten sie nicht zu einem endgültigen aussagekräftigen Ergebnis.

3.1.6. Zu bekannten isostrukturelle Verbindungen

An dieser Stelle sollen in aller Kürze die während meiner Synthesen angefallenen in ihrer Elementkombination neuen, aber von ihrer Struktur her bekannten und damit isostrukturellen Verbindungen mit Verweis auf die originären Publikationen dargestellt werden. Neben dem Strukturbild wird jeweils nur die Tabelle mit den Daten der Strukturverfeinerung angegeben.

$Y_6(C_2)I_{11}$

Die Verbindung wurde in einem Ansatz der Einwaage $Y_{11}I_{18}C_4N$ aus Stücken von Yttrium-Metall, YI_3 , YN und Graphit als Nebenprodukt gefunden. Der Ansatz wurde für mehrere Tage bei 1100°C getempert und anschließend mit einem Gradienten von 5°C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. $Y_6(C_2)I_{11}$ bildete sich in Form schwarzer, polyedrischer Kristalle neben nicht näher zu charakterisierenden Konglomeraten von Carbidnitrid-Verbindungen.

Die Struktur von $Y_6(C_2)I_{11}$ besteht aus diskreten Y_6I_{12} -Oktaedern, die entlang einer Pseudo-4fach-Achse aufgrund der interstitiellen C_2 -Gruppen elongiert sind. Abbildung 3.43 zeigt die Struktur als Projektion entlang $[100]$. Dabei blickt man schräg auf die elongierten Oktaeder, wobei die interstitiellen Kohlenstoff-Atome von Kanten verdeckt sind. Die Cluster sind paarweise über vier Iod-Atome, je zwei innen-innen und innen-außen verknüpfende, verbunden. Die fünf übrigen Iod-Verbrückungen sind vom *i-a*-Typ. Dabei zeigt sich wie bereits bei der Struktur von $SE_{19}(C_2)_3I_{34}$, dass die nahezu senkrechten Reihen aus isolierten Oktaedern in horizontaler Richtung unterschiedliche Abstände zueinander haben. Auch die Gitterparameter der *a*- und *b*-Achsen weisen sehr ähnliche Werte auf, doch treten in dieser Struktur keine isolierten Metallpositionen auf.

Die Metall-Metall-Abstände liegen im Bereich von 3.40 bis 3.87 Å mit den längsten Abständen zu den apikalen Atomen. Von den Yttrium- zu den Iod-Atomen betragen die Abstände zwischen 2.93 und 3.35 Å, zu den Kohlenstoff-Atomen 2.2 Å im Falle der Spitzenatome bzw. ca. 2.5 Å im Falle der Basisatome. Die C-C-Bindung weist eine Länge von 1.39 Å auf, was einer verkürzten Einfachbindung entspricht.

Ausführlichere Informationen zu der Struktur und dem Verknüpfungsmuster am Beispiel von $Sc_6(C_2)I_{11}$ finden sich in [64].

Tabelle 3.11: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $Y_6(C_2)I_{11}$

Summenformel	$Y_6(C_2)I_{11}$
Molmasse	1953.38 g/mol
Farbe, Form	schwarz, Polyeder
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.56086 Å (AgK α)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P-1$
Zelldimensionen	$a = 9.348(1)$ Å, $b = 10.358(1)$ Å, $c = 14.620(2)$ Å, $\alpha = 87.99(1)^\circ$, $\beta = 75.63(1)^\circ$, $\gamma = 69.46(1)^\circ$
Zellvolumen	1282.0(3) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte	5.060 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	14.322 mm ⁻¹
$F(000)$	1658
Kristallgröße (in mm)	0.20 × 0.16 × 0.14
Diffraktometer	IPDS I
Gemessener ϑ -Bereich	$2.70^\circ \leq \vartheta \leq 28.40^\circ$
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14$, $-15 \leq k \leq 15$, $-22 \leq l \leq 22$
Anzahl d. gemessenen Reflexe / unabhängig	15658 / 5406
Absorptionskorrektur	numerisch
Max., min. Transmission	0.2634, 0.1580
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix-Least-Squares für F^2
Daten / Parameter	5406 / 172
Goodness-of-Fit für F^2	0.885
R -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0620$, $wR2 = 0.1303$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1364$, $wR2 = 0.1514$
Größtes Maximum / Minimum	2.591 / -1.820 e·Å ⁻³

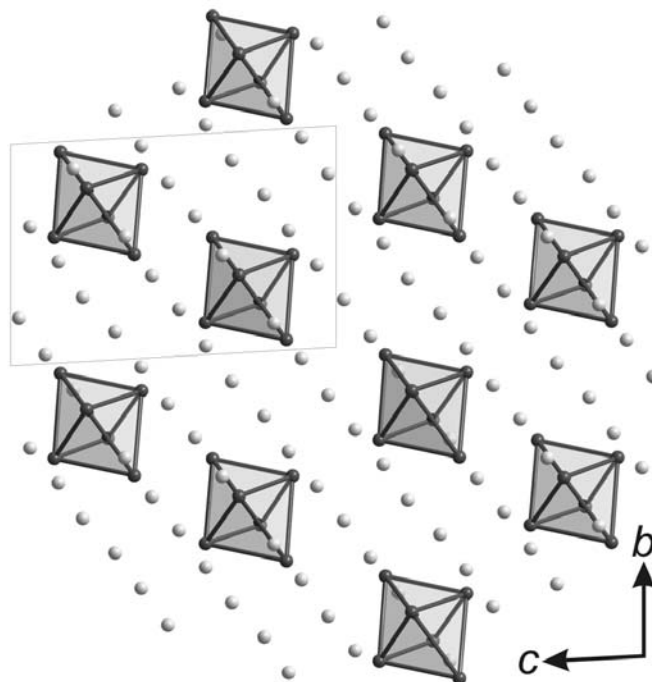


Abbildung 3.43: Projektion der Kristallstruktur von $Y_6(C_2)I_{11}$ entlang $[100]$
 $Y_{10}(C_2)_2Br_{18}$

Im Zusammenhang mit der neuen Verbindung $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{16}$ wurde im Kapitel 3.1.3. bereits die Existenz von vier bekannten, aus Doppeloktaedern aufgebauten Strukturen erwähnt. Diese unterscheiden sich in ihrem Halogengehalt und dadurch auch in der Anordnung und Verknüpfung der Oktaedereinheiten. Bei der Verbindung mit dem höchsten Halogenanteil handelt es sich um $\text{Ln}_{10}(\text{C}_2)_2\text{X}_{18}$ mit einer Struktur, die ursprünglich in der Elementkombination Gadolinium-Chlor gefunden und in [54] publiziert wurde. Während meiner Arbeiten konnte die isostrukturelle Bromverbindung mit Yttrium als Seltenerdkomponente synthetisiert werden. Sie fiel als Nebenprodukt zu ca. 30% bei einem Ansatz aus Yttrium-Metall, YBr_3 und Graphit im Verhältnis 11:10:9 ($\text{Y}_{14}(\text{C}_2)_3\text{Br}_{20}$) an, der für vier Monate bei 880°C getempert wurde. Als Hauptprodukt entstand Y_2CBr_2 . $\text{Y}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{18}$ bildet schwarze, schichtartige Kristalle, die in rote Bruchstücke aufblättern.

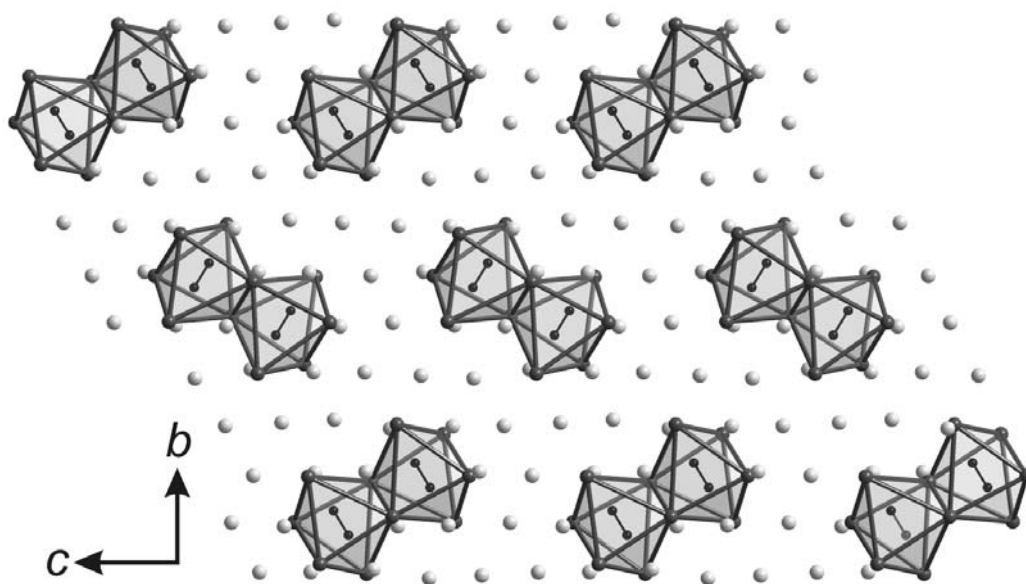


Abbildung 3.44: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Y}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{18}$ entlang $[100]$

Abbildung 3.44 zeigt die Struktur von $\text{Y}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{18}$ entlang $[100]$. Es liegen zwei kristallografisch verschiedene Sorten von Oktaedern vor, die in horizontalen Reihen entlang $[001]$ angeordnet sind. Sie sind um etwa 90° zueinander verdreht und treten alternierend versetzt in Richtung $[010]$ auf. Die Halogenatome bilden zusammen mit den Schwerpunkten der C_2 -Hanteln eine dichteste Kugelpackung.

Die Abstände zwischen den Metallatomen liegen im Bereich von 3.17 \AA in der verknüpfenden Kante bis 4.19 \AA zu den Spitzenatomen. Zu den Halogenatomen betragen die Abstände mindestens 2.71 und maximal 3.39 \AA in Abhängigkeit von der Verknüpfung. Die Y-C-Abstände reichen von 2.17 \AA für den Abstand zu den Spitzenatomen bis zu 2.66 \AA zu den Basisatomen. Der C-C-Bindungsabstand liegt mit 1.49 \AA etwas über den üblichen Werten von 1.45 \AA .

Im Falle der Verbindungen $SE_{10}(C_2)_2X_{18}$ wird eine Grenze in der Elektronenbilanz erreicht, denn wie man der ionischen Formulierung $(SE^{3+})_{10}(X^-)_{18}(C_2^{6-})_2$ entnehmen kann, steht kein Überschusselektron mehr für eine Metall-Metall-Bindung zur Verfügung, so dass es sich nicht mehr um Cluster im eigentlichen Sinne handelt. Alternativ kann man die Anordnung der X^- - und C_2^{6-} -Ionen mit einer kubisch dichtesten Kugelpackung beschreiben, wobei die SE^{3+} -Ionen alle Oktaederlücken um die C_2^{6-} -Ionen herum besetzen, so dass Elektroneutralität resultiert. Somit handelt es sich auch bei $Y_{10}(C_2)_2Br_{18}$ um ein rein salzartiges Carbidhalogenid. Für weitere Diskussionen zu den Abstandsgesetzmäßigkeiten zwischen den verschiedenen Doppeloktaederverbindungen siehe auch [65].

Tabelle 3.12: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $Y_{10}(C_2)_2Br_{18}$

Summenformel	$Y_{10}(C_2)_2Br_{18}$
Molmasse	1187.76 g/mol
Farbe, Form	schwarz, Polyeder
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.56086 Å (AgK α)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$
Zelldimensionen	$a = 9.731(1)$ Å, $b = 16.316(1)$ Å, $c = 11.710(1)$ Å, $\beta = 104.35(1)^\circ$
Zellvolumen	1801.2(3) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte	4.380 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	19.357 mm ⁻¹
$F(000)$	2088
Kristallgröße (in mm)	0.24 × 0.24 × 0.18
Diffraktometer	IPDS I
Gemessener ϑ -Bereich	$2.40^\circ \leq \vartheta \leq 27.25^\circ$
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14, -23 \leq k \leq 23, -16 \leq l \leq 16$
Anzahl d. gemessenen Reflexe / unabhängig	42302 / 5746
Absorptionskorrektur	numerisch
Max., min. Transmission	0.1726, 0.1136
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix-Least-Squares für F^2
Daten / Parameter	5746 / 145
Goodness-of-Fit für F^2	0.434
R -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0409, wR2 = 0.1626$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0784, wR2 = 0.2408$
Größtes Maximum / Minimum	1.695 / -1.627 e·Å ⁻³

$Pr_{12}(C_2)_3Br_{17}$

Die Verbindung $Pr_{12}(C_2)_3Br_{17}$ konnte als Hauptprodukt aus einem Ansatz aus Praseodym-Metallstücken, $PrBr_3$ und Graphit im Verhältnis 11:10:9 (entspricht $Pr_{14}C_6Br_{20}$) neben $Pr_4(C_x)Br_5$ erhalten werden. Dazu wurden die Edukte für 17 Tage bei $915^\circ C$ getempert. Das Produkt entstand in Form schwarzer Polyeder mit violett-braunem Glanz, die bei mechanischer Belastung in Schichten zerfallen.

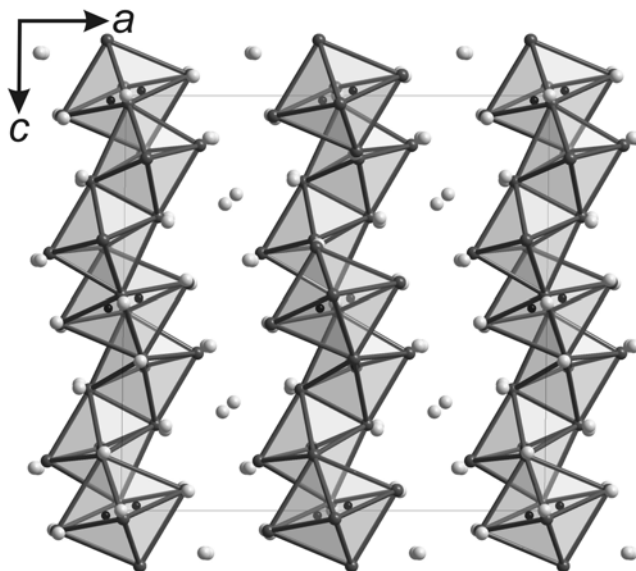


Abbildung 3.45: Projektion der Kristallstruktur von $Pr_{12}(C_2)_3Br_{17}$ entlang $[010]$

Erstmals wurde eine solche Verbindung der Zusammensetzung $SE_{12}(C_2)_3X_{17}$ mit Gadolinium als Seltenerd- und Iod als Halogenkomponente gefunden [66], später auch als Bromid [67]. Die Struktur ist als Projektion in Abbildung 3.45 gezeigt. Sie enthält $Pr_{10}(C_2)_2$ -Doppeloktaeder, die über Pr_2C_2 -Einheiten verknüpft sind, so dass zwischen ihnen ein trigonales Antiprisma entsteht. Die Struktur ist daher vollkommen aus kantenverknüpften Pr_6 -Oktaedern aufgebaut. Das Alternieren der Kondensation über cis- und trans-positionierte Kanten führt zu einer gefalteten Kette von Oktaedern, die über allen freien Kanten von Iod-Atomen wie im M_6X_{12} -Cluster umgeben ist. Diese Ketten verlaufen entlang der kristallografischen c -Achse und sind über X^{i-i} - und X^{i-a} -verbrückende Atome miteinander verknüpft. Sämtliche Praseodym-Atome, die nicht kantenverknüpfend zu zwei Oktaedern gehören, sind von fünf Halogenatomen umgeben. Die Metall-Metall-Abstände befinden sich in einem weiten Bereich von $3.276 \leq d_{Pr-Pr} \leq 4.293 \text{ \AA}$, wobei die verknüpfenden Kanten wiederum die kürzesten Abstände aufweisen (3.276 bzw. 3.506 \AA). Pr-Br-Abstände liegen im Bereich von 2.818 bis 3.416 \AA , die Pr-C-Abstände zwischen 2.257 und 2.721 \AA . Die C-C-Abstände innerhalb der C_2 -Einheiten betragen 1.41 bzw. 1.42 \AA .

Wie in anderen Strukturen mit interstitiellen C_2 -Hanteln auch, sind diese auf jene Ecken des Oktaeders ausgerichtet, die nicht in eine Bindung zu einem benachbarten involviert sind, was eine Elongierung in dieser Richtung und eine Kontraktion in der Basisfläche bewirkt. Um sehr

kurze Halogen-Halogen-Kontakte zu verhindern, benötigt diese spezielle Orientierung der C₂-Gruppen eine gefaltete Clusterkette, die sehr gut zu der Matrix der kubisch-dichtesten Packung passt. Dadurch weicht die I₂/C₂-Matrix auch nur geringfügig von der idealen ccp-Struktur ab. In Kapitel 3.2.2. wird die Mischverbindung Pr₁₂(C₂)₃(Cl,Br)₁₇ im Rahmen einer elektronenmikroskopischen Untersuchung als Nebenprodukt behandelt.

Tabelle 3.13: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Pr₁₂(C₂)₃Br₁₇

Summenformel	Pr ₁₂ (C ₂) ₃ Br ₁₇
Molmasse	3121.45 g/mol
Farbe, Form	schwarz, Ziegel
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.56086 Å (AgKα)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Zelldimensionen	$a = 18.625(4)$ Å, $b = 11.964(2)$ Å, $c = 18.260(4)$ Å, $\beta = 90.70(3)^\circ$
Zellvolumen	4068.7(14) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte	5.096 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	16.378 mm ⁻¹
$F(000)$	5356
Kristallgröße (in mm)	0.18 × 0.14 × 0.10
Diffraktometer	IPDS I
Gemessener ϑ -Bereich	$2.75^\circ \leq \vartheta \leq 30.45^\circ$
Indexbereich	$-30 \leq h \leq 30, -19 \leq k \leq 19, -30 \leq l \leq 30$
Anzahl d. gemessenen Reflexe / unabhängig	68647 / 9488
Absorptionskorrektur	numerisch
Max., min. Transmission	0.4079, 0.1426
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix-Least-Squares für F^2
Daten / Parameter	9488 / 161
Goodness-of-Fit für F^2	1.023
R-Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0327, wR2 = 0.0621$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0480, wR2 = 0.0656$
Größtes Maximum / Minimum	1.766 / -1.849 e·Å ⁻³

Pr_3CCl_3

In einem breiten Temperaturbereich von 850 bis 910°C entsteht Pr_3CCl_3 als Nebenprodukt aus einer Synthese von Praseodym-Metall, $PrCl_3$ und Graphit, der eine stöchiometrische Einwaage von 11:10:9 zugrunde lag. Aus einem Ansatz, der für 24 Tage bei 850°C getempert wurde, erhielt man als Hauptprodukt $Pr_5C_2Cl_9$ sowie ca. 30% Pr_3CCl_3 . Aus diesem Ansatz wurde ein mattschwarzer Kristall mit eindeutig abgegrenzten Flächen entnommen und röntgenografisch untersucht. Die resultierenden Daten finden sich in Tabelle 3.14.

Tabelle 3.14: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Pr_3CCl_3

Summenformel	Pr_3CCl_3
Molmasse	541.09 g/mol
Farbe, Form	schwarz, Polyeder
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$I4_132$
Zelldimensionen	$a = 11.087(1)$ Å
Zellvolumen	1362.8(3) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	8
Berechnete Dichte	5.275 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	22.158 mm ⁻¹
$F(000)$	1872
Kristallgröße (in mm)	0.12 × 0.12 × 0.10
Diffraktometer	IPDS II
Gemessener ϑ -Bereich	4.50° ≤ ϑ ≤ 35.00°
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 14
Anzahl d. gemessenen Reflexe / unabhängig	5660 / 272
Absorptionskorrektur	numerisch
Max., min. Transmission	0.2572, 0.1469
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix-Least-Squares für F^2
Daten / Parameter	272 / 7
Goodness-of-Fit für F^2	1.260
R -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0194$, $wR2 = 0.0364$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0202$, $wR2 = 0.0365$
Größtes Maximum / Minimum	0.712 / -1.096 e·Å ⁻³

Die Struktur von SE_3ZX_3 ist bislang die einzige bekannte, die zu einem dreidimensionalen Netzwerk kondensierte SE_6Z -Oktaeder enthält. Erstmals mit einem strukturbildenden Seltenerdmetall wurde sie 1983 mit Kohlenstoff in der Verbindung Gd_3CCl_3 gefunden [68], seitdem aber mit vielen verschiedenen Interstitialatomen, darunter beispielsweise Silicium, Bor oder verschiedenen Übergangsmetallen, synthetisiert. In Abbildung 3.46 ist die Struktur von Pr_3CCl_3 als Zentralprojektion entlang einer Hauptachse gezeigt, da diese am besten die

dreidimensionale Verknüpfung und das Bindungsmuster darstellt. Jedes Oktaeder teilt Kanten mit drei anderen in einer Ebene. Durch die Repulsion der hochgeladenen Interstitialatome wird eine Elongierung aller Pr-Pr-Abstände in dieser Ebene hervorgerufen (3.805 Å), wobei die kürzesten in den gemeinsamen Kanten auftreten (3.438 Å). Die Chlor-Atome überkappen freie Kanten wie auch im M_6X_{12} -Cluster. Die Abstände $d_{\text{Pr-Cl}}$ betragen 2.891 bzw. 2.956 Å.

Die Formulierung als $\text{Pr}_{6/2}\text{CCl}_{9/3}^{i-i}$ entspricht einer Beschreibung im Kontext kondensierter Cluster. Alternativ kann die Struktur auch als defekte Kochsalz-Struktur beschrieben werden: Die Chlor-Atome bilden wiederum eine kubisch-dichteste Packung, wobei jedes vierte durch ein Kohlenstoffatom substituiert wird. Ausschließlich die Oktaederlücken darum werden von Praseodym-Atomen besetzt. Obwohl die Seltenerdverbindungen dieser Struktur isostrukturell mit dem Ca_3PI_3 -Typ [69] sind, treten Unterschiede in der elektronischen Konfiguration des Interstitialatoms und folglich auch der Farbe auf. Während Ca_3PI_3 elektronenpräzise, salzartig und farblos ist, handelt es sich beispielsweise bei Pr_3CCl_3 um eine Clusterverbindung. Entsprechend der Formulierung als $(\text{Pr}^{3+})_3(\text{Cl}^-)_3\text{C}^{4-}(\text{e}^-)_2$ besetzen zwei Elektronen pro Formeleinheit (delokalisierte) Metall-Metall-Bindungen, d.h. die Verbindung wird in Analogie zur isotypen Gadolinium-Verbindung metallisch sein.

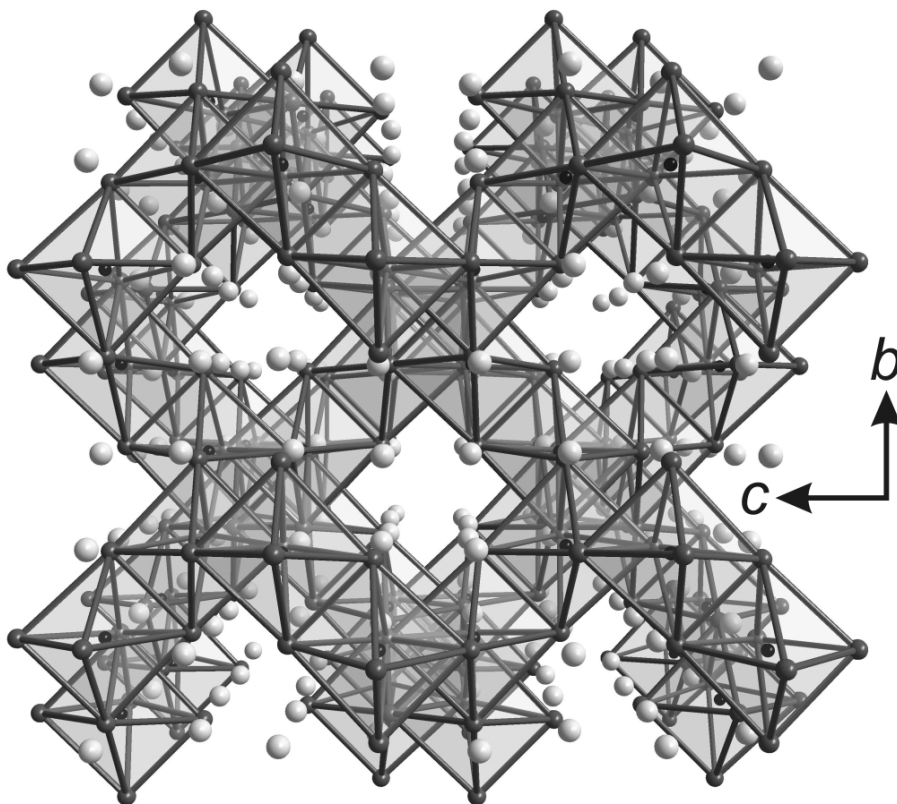


Abbildung 3.46: Zentralprojektion der Kristallstruktur von Pr_3CCl_3 entlang [100]

3.2. Teil II: Strukturen mit Tetraedern

3.2.1. Bekannte Strukturen mit diversen Interstitialatomen

Zu Beginn wurde ausführlich das Konzept der Cluster(-kondensation) für die ternären Halogenide der Seltenerdmetalle erläutert. Als Grundlage wurde insbesondere der M_6X_{12} -Clustertyp herangezogen, der in isolierter oder kondensierter Form einem Großteil der Strukturen der metallreichen Seltenerdcarbidhalogenide zugrunde liegt.

Nun gibt es außer den auf Oktaedern basierenden Strukturen auch ternäre Seltenerdhalogenide, deren Struktur aus trigonalen Prismen, Bipyramiden oder Tetraedern aufgebaut ist. Verschiedene Vertreter letzterer Verbindungen sind Gegenstand dieser Arbeit, deren Strukturen ebenfalls mit Clustern beschrieben werden. Zuerst soll ein kurzer Überblick über bereits bekannte Tetraederbasierte Strukturen auf diese Thematik vorbereiten.

Eine tetraedrische Umgebung der Interstitialatome durch Seltenerdmetallatome war bislang erst im Falle von Stickstoff- [70-73], Sauerstoff- [74, 75] und Wasserstoffverbindungen [76, 77] bekannt. Dabei können die SE_nZ -Einheiten sowohl isoliert als auch kantenverknüpft vorliegen. Bei Gd_3NCl_6 handelt es sich beispielsweise um eine Struktur, die diskrete, kantenverknüpfte Gd_6N_2 -Doppeltetraeder enthält [71]. Diese werden von den Chlor-Atomen über Ecken und Kanten verknüpft. In der ionischen Formulierung $(Gd^{3+})_3(Cl^-)_6(N^{3-})$ erkennt man die ausgeglichene Elektronenbilanz, die sich in der Farblosigkeit der Verbindung äußert. Trotzdem ist die Betrachtung der Struktur mit der Darstellung der ausgezeichneten Polyeder wie in Abbildung 3.47 am anschaulichsten und zeigt die Topologie der Struktur, wobei es sich bei den Linien zwischen den Metallatomen (wie auch bei den folgenden Abbildungen) nicht um Bindungen, sondern lediglich um Kanten der Tetraeder handelt.

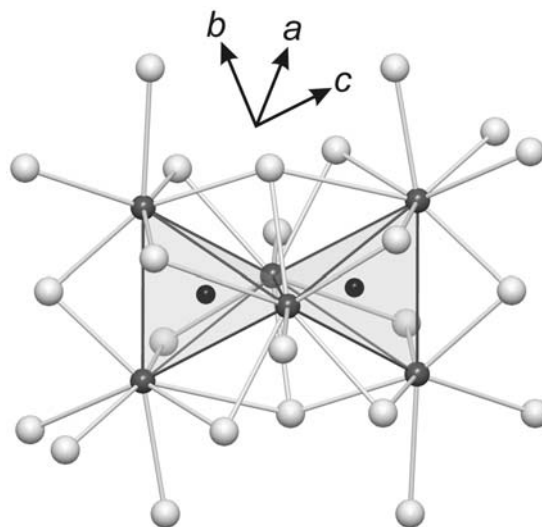


Abbildung 3.47: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Gd_3NCl_6 in nicht ausgezeichneter Richtung. Die Polyeder repräsentieren die Topologie.

Eine zusätzliche Verknüpfung in einer weiteren Dimension erfolgt in der Struktur von β - $\text{Gd}_2\text{N}_x\text{Cl}_3$, die in Abbildung 3.48 gezeigt ist [78]. Darin liegen ebenfalls kantenverknüpfte Doppeltetraeder vor, die ferner über Ecken zu Bändern längs $[010]$ verknüpft sind. Diese Bänder sind parallel in Richtung $[001]$ angeordnet und werden von Halogenatomen miteinander verknüpft. Allerdings weist die Verbindung ausnahmsweise ein Stickstoffdefizit von etwa 20% auf, woraus ein leichter Elektronenüberschuss resultiert, der zu metallischen Eigenschaften und schwarzer Farbe der Kristalle führt.

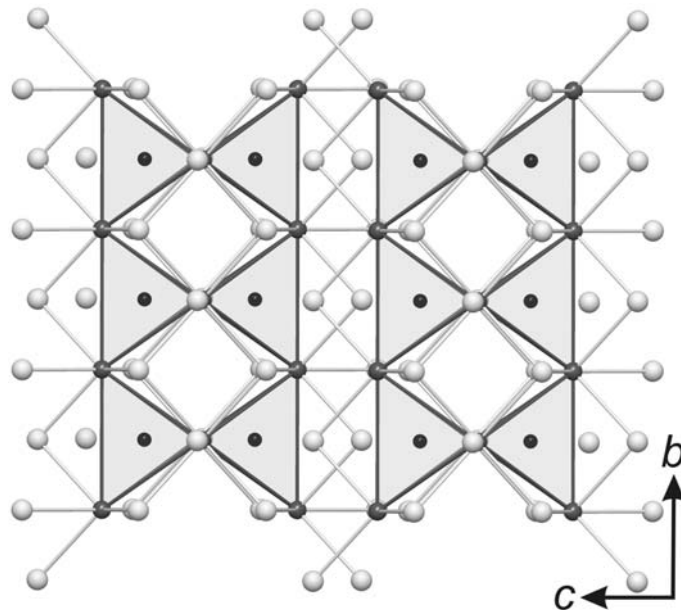


Abbildung 3.48: Projektion der Kristallstruktur von β - $\text{Gd}_2\text{N}_x\text{Cl}_3$ längs $[100]$. Die Polyeder repräsentieren die Topologie.

Bei α - Gd_2NCl_3 handelt es sich um eine elektronenpräzise Verbindung, die transparent-farblose Kristalle bildet [70]. Deren Struktur kann man wiederum mit Stickstoff-zentrierten Doppeltetraedern beschreiben, die jetzt über eine weitere, gegenüberliegende Kante zu unendlichen Ketten kondensiert sind. Die Ketten sind längs $[010]$ ausgerichtet und alternieren etwa in Richtung $[100]$, wobei sie um eine Tetraederlänge verschoben sind (Abbildung 3.49).

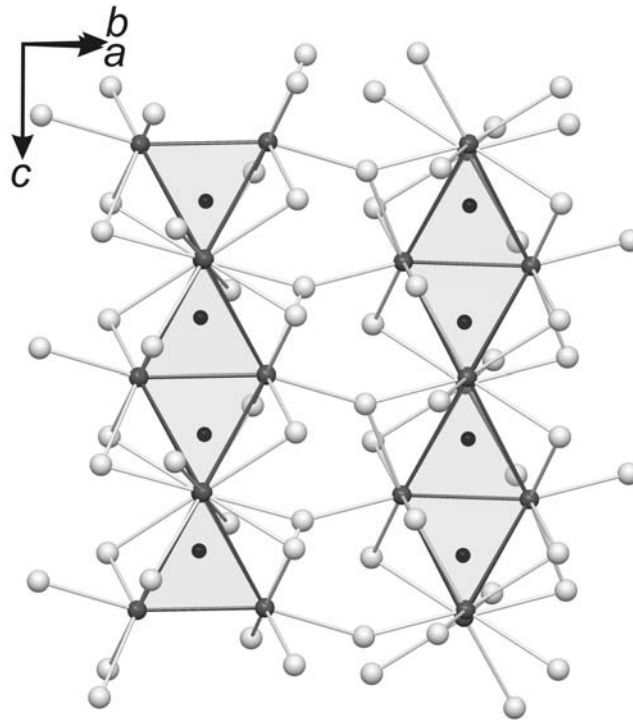


Abbildung 3.49: Projektion der Kristallstruktur von $\alpha\text{-Gd}_2\text{NCl}_3$ längs $[-210]$. Die Polyeder repräsentieren die Topologie.

Ein Beispiel für eine Verbindung mit isolierten Tetraedern bietet Eu_4OCl_6 [75]. Die hexagonale Struktur ist in Abbildung 3.50 dargestellt. Sie enthält Sauerstoff-Atome, die um die sechszählige Achse angeordnet und von Europium-Atomen umgeben sind, welche man als diskrete Einzeltetraeder beschreiben kann. Diese werden von den Chlor-Atomen untereinander verknüpft. Da auch diese Verbindung elektronenpräzise und somit salzartig ist, hebt die Strukturbeschreibung gleichfalls nur auf die Topologie ab.

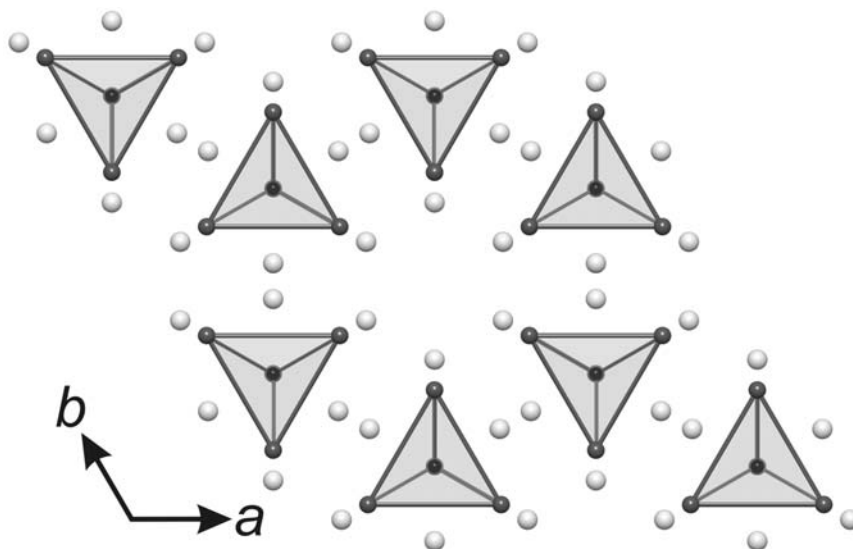


Abbildung 3.50: Projektion der Kristallstruktur von Eu_4OCl_6 längs $[001]$. Die Polyeder repräsentieren die Topologie.

Im Jahre 2007 wurde erstmals zufällig eine Verbindung gefunden, die tetraedrisch von Seltenerdmetallatomen umgebene Kohlenstoff-Atome enthält [79]. Diese bilden, zieht man auch hier das Clustermodell heran, kantenverknüpfte Doppeltetraeder SE_6C_2 ähnlich wie im Gd_3NCl_6 . Jedoch ist die dreidimensionale Anordnung völlig anders. In der monoklinen Struktur liegen die Doppeloktaeder in Reihen parallel [001] nebeneinander, d.h. die Kohlenstoff-Atome befinden sich in einer Ebene. Diese Reihen sind übereinander geschichtet und werden genau wie die Tetraeder innerhalb einer Reihe von den Halogenatomen verknüpft (Abbildung 3.51).

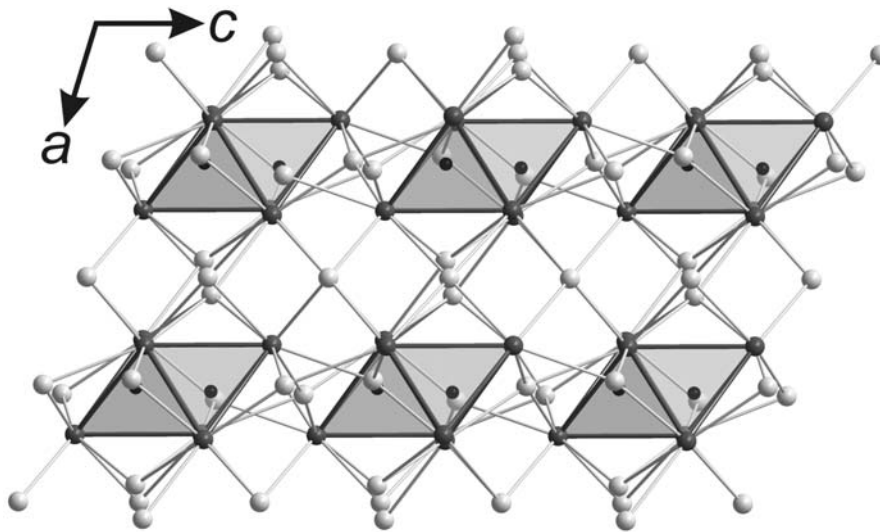


Abbildung 3.51: Projektion der Kristallstruktur von $La_6C_2Br_{10}$ längs [010]. Die Polyeder repräsentieren die Topologie.

Ursprünglich wurde die Struktur mit der Verbindung $La_6C_2Br_{10}$ gefunden, inzwischen ist auch die isostrukturelle Cer-Verbindung bekannt. Die Kristalle beider Verbindungen sind transparent, farbig (gelb bzw. rot) und verhalten sich wie elektrische Isolatoren.

3.2.2. $\text{SE}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10}$ und $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_5\text{Br}_5$

Zum ersten Mal konnte jetzt ein Carbidchlorid eines Seltenerdmetalls synthetisiert werden, das ebenfalls tetraedrisch koordinierte Kohlenstoff-Atome enthält. Dabei handelt es sich um die Verbindungen $\text{Ce}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10}$ und $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10}$. Zudem wurde mit $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_5\text{Br}_5$ ein Mischkristall mit Chlor und Brom gezielt synthetisiert, der isostrukturell zu $\text{La}_6\text{C}_2\text{Br}_{10}$ kristallisiert.

Die Cer-Verbindung wurde aus Cer-Metallstücken, CeCl_3 und Graphit im molaren Verhältnis 4:5:3 hergestellt. Die Edukte wurden für 48 Tage bei 810°C im Ofen getempert. $\text{Ce}_6\text{Cl}_{10}\text{C}_2$ bildete sich nahezu rein in Form schwarzer, polyedrischer Kristalle, die in Bruchstücken transparent orange erscheinen.

Für die Synthese der beiden Praseodym-Verbindungen wurden Praseodym-Metallstücke, PrBr_3 , PrCl_3 und Graphit eingesetzt. $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10}$ entstand durch zwölf-tägiges Tempern von 307 mg Praseodym, 673 mg PrCl_3 und 20 mg Kohlenstoff (Molverhältnis 4:5:3) bei 820°C mit einer Ausbeute von ca. 80 – 90% neben Pr_3CCl_3 (siehe Kapitel 3.1.6.). Die transparent gelben, weichen Kristalle sind polyedrisch geformt; Pulvergemenge haben eine hellgrüne Farbe. An Luft zersetzt sich die Probe innerhalb von Sekunden.

$\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_5\text{Br}_5$ konnte durch gezielte Einwaage von 260 mg Praseodym, 285 mg PrCl_3 , 439 mg PrBr_3 und 17 mg Kohlenstoff (Molverhältnis 8:5:5:6) durch 25-tägiges Tempern bei 810°C röntgenrein synthetisiert werden. In größeren Kristallen erscheint die Verbindung dunkelgrün bis schwarz, kleinere Bruchstücke sind transparent gelb-grün. Sie sind ebenfalls hydrolyseempfindlich.

Die Daten der Strukturverfeinerung von $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_5\text{Br}_5$ und $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10}$ finden sich in Tabelle 3.15. Weitere Resultate der röntgenografischen Untersuchungen wie Ortsparameter, Auslenkungskoeffizienten und Atomabstände befinden sich ebenso im Anhang (Tabelle A-3.29 bis A-3.34) wie sämtliche Daten der isostrukturellen Cer-Verbindung $\text{Ce}_6\text{Cl}_{10}\text{C}_2$ (Tabelle A-3.35 bis A-3.38).

Bei den Praseodym-Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{X}_{10}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) findet sich eine überraschende Strukturvielfalt. $\text{Pr}_6(\text{C}_2)\text{Br}_{10}$ ist isotyp zu $\text{La}_6(\text{C}_2)\text{I}_{10}$ [48] und stellt eine Clusterverbindung mit oktaedrischem Pr_6 -Kern dar, die sich als Ethanid gemäß $(\text{Pr}^{3+})_6(\text{C}_2^{6-})(\text{Br}^-)_{10}\cdot 2e^-$ beschreiben lässt. Die überzähligen Elektronen besetzen Metall-Metallbindende Zustände. Ersetzt man 50% der Brom- durch Chlor-Atome, so erhält man eine zu $\text{La}_6\text{C}_2\text{Br}_{10}$ [79] isotype Phase, die als Methanid gemäß $(\text{Pr}^{3+})_6(\text{C}^{4-})_2(\text{X}^-)_{10}$ zu formulieren ist. In der elektronenpräzisen Verbindung liegen Pr_6C_2 -Doppeltetraeder ohne Metall-Metallbindungen vor.

Tabelle 3.15: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_5\text{Br}_5$ und $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10}$

Summenformel	$\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_5\text{Br}_5$	$\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10}$
Molmasse	1449.61 g/mol	1223.98 g/mol
Farbe, Form	gelb-grün transparent, Polyeder	gelb transparent, Polyeder
Temperatur	293(2) K	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)	0.71073 Å (MoK α)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$	$C2/c$
Zelldimensionen	$a = 13.689(1)$ Å, $b = 10.383(1)$ Å, $c = 14.089(1)$ Å, $\beta = 106.49(1)^\circ$	$a = 13.687(3)$ Å, $b = 8.638(2)$ Å, $c = 15.690(3)$ Å, $\beta = 97.67(3)^\circ$
Zellvolumen	1920.1(2) Å ³	1862.6(6) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte	5.02 g/cm ³	4.37 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	26.1 mm ⁻¹	16.8 mm ⁻¹
$F(000)$	2509	2144
Kristallgröße	0.22 mm × 0.18 mm × 0.16 mm	0.20 mm × 0.20 mm × 0.16 mm
Diffraktometer	IPDS II (Stoe, Darmstadt)	IPDS II (Stoe, Darmstadt)
Gemessener ϑ -Bereich	$2.69^\circ \leq \vartheta \leq 32.11^\circ$	$2.62^\circ \leq \vartheta \leq 32.11^\circ$
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17$, $-13 \leq k \leq 11$, $-18 \leq l \leq 18$	$-18 \leq h \leq 18$, $-10 \leq k \leq 10$, $-21 \leq l \leq 21$
Anzahl d. gemessenen Reflexe / unabhängig	13356 / 2213	19851 / 2299
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Max., min. Transmission	0.117, 0.036	0.218, 0.112
Strukturlösung	Direkte Methoden	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	SHELXL 97	Vollmatrix-Least-Squares für F^2
Daten / Parameter	2213 / 96	2299 / 83
Goodness-of-Fit für F^2	1.043	1.173
R -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0373$, $wR2 = 0.0927$	$R1 = 0.0360$, $wR2 = 0.0877$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0477$, $wR2 = 0.0975$	$R1 = 0.0399$, $wR2 = 0.0898$
Größtes Maximum / Minimum	2.97 / -2.68 e·Å ⁻³	2.07 / -2.53 e·Å ⁻³

Der Übergang von $\text{Pr}_6(\text{C}_2)\text{Br}_{10}$ zu $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_5\text{Br}_5$ beinhaltet nicht nur einen Austausch charakteristischer Baugruppen, sondern auch den Wechsel von einer Clusterverbindung zu einer einfachen Valenzverbindung. Die Pr_6C_2 -Doppeltetraeder bleiben beim vollständigen Austausch von Brom gegen Chlor erhalten, liegen jedoch in der Struktur von $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10}$ in andersartiger Verknüpfung vor. Die Transparenz und das (für $\text{La}_6\text{C}_2\text{Br}_{10}$) gefundene, elektrisch isolierende Verhalten entsprechen der Erwartung für ein einfaches Salz.

Trotz zahlreicher Versuche bei unterschiedlichen Temperaturen konnte bislang im Praseodym-Brom-System (mit dieser Zusammensetzung) nur die Clusterverbindung mit oktaedrischem Pr_6 -Kern erhalten werden.

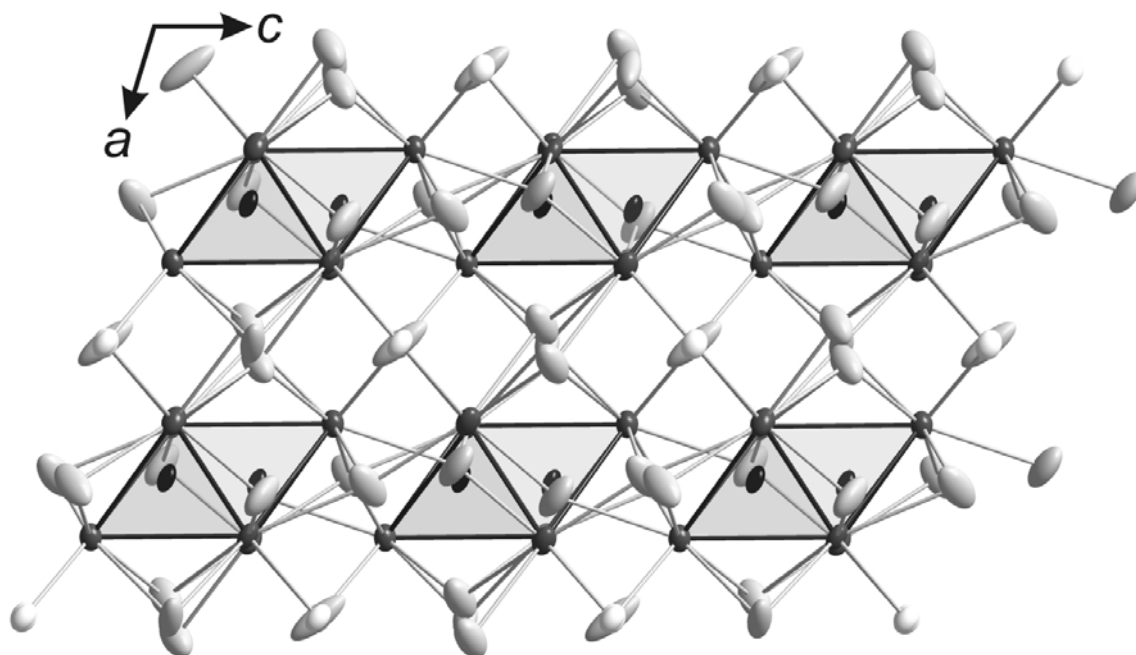


Abbildung 3.52: Projektion der gemittelten Kristallstruktur von $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_5\text{Br}_5$ auf (101). Die Pr-, Br, Cl = Hal-, Cl- und C-Atome sind als dunkelgraue, hellgraue, helle und schwarze Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Die gemittelte Kristallstruktur von $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_5\text{Br}_5$ ist in Abbildung 3.52 längs [010] wiedergegeben, wobei die Projektionsrichtung für den Vergleich mit dem unten beschriebenen Chlorid gewählt wurde. Die Pr_6C_2 -Doppeltetraeder sind hervorgehoben.

Die Chlor- und Brom-Atome koordinieren die Einheiten über Kanten und Ecken und verknüpfen sämtlich benachbarte Einheiten. Obwohl keine Cluster vorliegen, erweist sich die für Clusterverbindungen übliche Beschreibung [4] für eine Unterscheidung der Halogenpositionen (Hal, für gemischt besetzte Positionen) als wertvoll. Danach lässt sich die Struktur von $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_5\text{Br}_5$ als $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}^{a-a}_{8/4}\text{Hal}^{i-i}_{8/2}\text{Hal}^{i-a}_{4/2}\text{Hal}^{a-i}_{4/2}$ darstellen. Die Segregation der Halogen-Atome in Positionen mit unterschiedlicher Verknüpfung ist bemerkenswert.

Die beiden nur von Chlor besetzten Positionen Cl6 und Cl7 verknüpfen jeweils vier benachbarte Einheiten nach $a-a$. Nur zweifach $i-i$ -verknüpfend sind die drei gemischten Lagen Hal3, Hal4 und Hal5. Dabei ist die erste Position zu rund einem Drittel mit Brom, die zweite fast vollständig und die letzte zu drei Vierteln mit Brom besetzt (vgl. Tabelle A-3.29 im Anhang). Zu ebenfalls zwei benachbarten Einheiten gehören die beiden $i-a$ -verknüpfenden Positionen Hal1 und Hal2. Sie sind zu drei Vierteln bzw. zwei Dritteln mit Brom besetzt. Bei freier Verfeinerung der Besetzungsfaktoren ergibt sich ein Atomverhältnis Cl:Br = 4.97(9):5.03(9), das der Einwaage der Edukte entspricht. Weitere Untersuchungen müssen Auskunft über die Grenzen des Homogenitätsgebietes dieser Phase geben, siehe auch die folgenden elektronenmikroskopischen Untersuchungen.

Es liegen drei kristallografisch unterschiedliche Praseodym-Lagen vor. Die Abstände zwischen Praseodym-Atomen betragen $3.607 \text{ \AA} \leq d_{\text{Pr-Pr}} \leq 3.924 \text{ \AA}$, zwischen Praseodym- und Brom-Atomen $2.931 \text{ \AA} \leq d_{\text{Pr-Br}} \leq 3.307 \text{ \AA}$, zwischen Praseodym- und Chlor-Atomen $2.876 \text{ \AA} \leq d_{\text{Pr-Cl}} \leq 3.277 \text{ \AA}$ und zwischen Praseodym- und Kohlenstoff-Atomen $2.264 \text{ \AA} \leq d_{\text{Pr-C}} \leq 2.403 \text{ \AA}$. Dabei sind die Pr-Hal-Abstände nicht vom Koordinationsmuster der Halogen-Atome abhängig, wie die Abstände der *a-a*-koordinierten Atome Cl6 und Cl7 gegenüber den übrigen Halogen-Positionen beispielhaft belegen. Benachbarte Kohlenstoff-Atome sind 3.162 \AA voneinander entfernt.

Die in Abbildung 3.52 dargestellte gemittelte Struktur zeigt auffällig anisotrope Auslenkungen für alle Cl/Br-gemischten Positionen, während sowohl die Praseodym- als auch die nur von Chlor besetzten Positionen nahezu isotropes Verhalten zeigen. Dieser Unterschied für die verschiedenen Halogenpositionen ist wegen der Größenunterschiede von Brom und Chlor zu erwarten und legt eine Beschreibung mit Splitpositionen für die Halogen-Lagen nahe. Aus der jeweiligen grafischen Darstellung der Praseodym-Umgebung für die Halogen-Positionen lässt sich bereits recht genau die Richtung für die Cl/Br-Aufspaltung voraussagen: Die Chlor-Atome sollten in den Schwerpunkten der aus drei oder vier Praseodym-Atomen gebildeten Koordinationsfiguren liegen, während die Brom-Atome etwas größere Abstände zu den Praseodym-Atomen haben sollten. Für die speziellen Positionen Hal4 auf der zweizähligen Achse bzw. Hal5 im Inversionszentrum sind für die Brom-Atome jeweils zwei Positionen gleichberechtigt, wobei die Anordnung der Splitlagen Br-Cl-Br im ersten Fall als gewinkelt, im zweiten als linear anzunehmen ist.

Bei der Verfeinerung der Struktur in *C2/c* wurde die unabhängige Verschiebung von Chlor und Brom in den Halogen-Positionen freigegeben, allerdings schrittweise für jede Position mit festgehaltenen Parametern für den Rest der Struktur. Im Einzelnen wurden für die Splitatome zunächst die isotropen Auslenkungsparameter, danach die Ortsparameter sowie die Besetzungsfaktoren wechselweise bis zur Konvergenz verfeinert. Die resultierenden Splitpositionen entsprachen in allen Details den Voraussagen. Im Vergleich zur gemittelten Struktur, $R1 = 3.6\%$, ergab das Splitmodell einen marginal erhöhten Wert ($R1 = 3.7\%$).

Das Ergebnis ist in den Abbildung 3.53 und 3.54 zu sehen, wobei der Ausschnitt in 3.54 so gewählt wurde, dass die alternierende Anordnung der Tetraederstränge mit Blick auf die verknüpfende Kante zu erkennen ist.

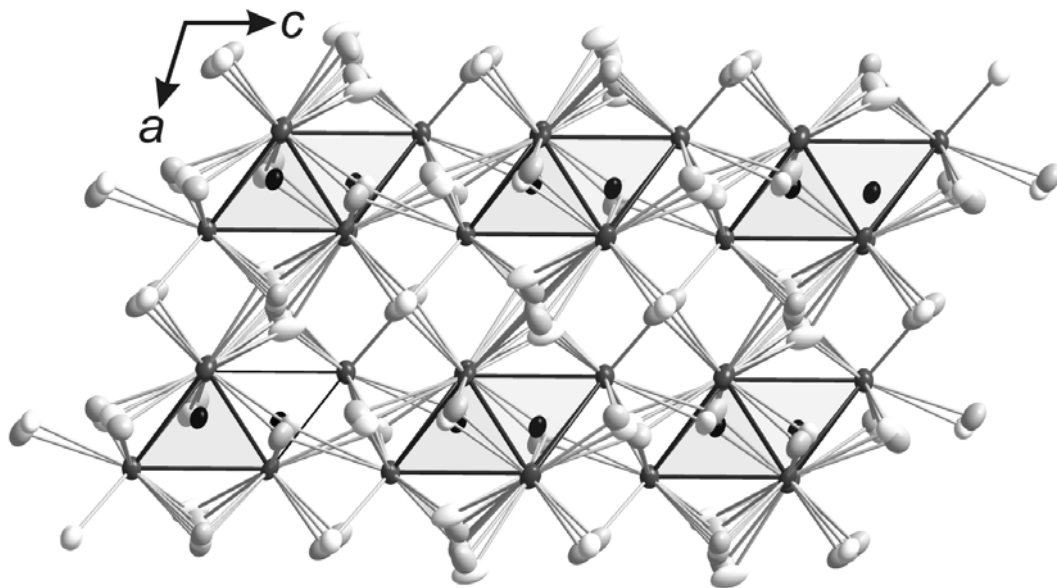


Abbildung 3.53: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_5\text{Br}_5$ mit Splitpositionen der Hal-Atome auf (101)

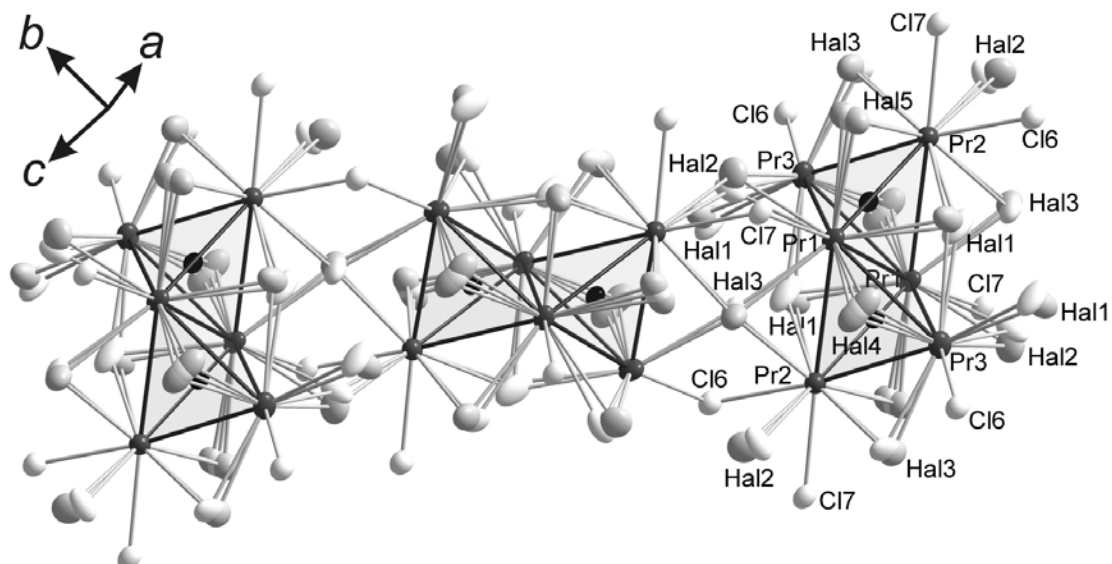


Abbildung 3.54: Darstellung der abwechselnden Orientierung der Pr_6C_2 -Gruppen entlang $[11 \bar{1} 5]$.

Die zentralen Chlor-Atome haben die kürzesten Bindungen zu Praseodym-Atomen; lediglich in der Position Hal1 mit disphenoidartiger Praseodym-Umgebung wird eine Verschiebung des Brom-Atoms erzwungen, die zu zwei kürzeren und zwei längeren Br-Pr-Abständen verglichen mit den Cl-Pr-Abständen führt. Auch für die spezielle Lage Hal4 – hierfür wird in der Tat ein Winkel von Br-Cl-Br von 9° gefunden – ist einer der Br-Pr-Abstände marginal kürzer als der entsprechende Abstand für Chlor. Die Chlor- und Brom-Atome in den Positionen Hal4 und Hal5 liegen sehr dicht nebeneinander, 0.24 bzw. 0.21 Å, im Gegensatz zu Hal1 (0.44 Å), Hal2 (0.42 Å) und Hal3 (0.37 Å). Nur letztere ließen sich unabhängig voneinander anisotrop verfeinern,

während die beiden ersteren mit äquivalenten anisotropen Auslenkungsparametern (EADP) gekoppelt werden mussten.

In Abhängigkeit vom Besetzungsverhältnis Cl/Br variieren die Bindungslängen signifikant. Mit steigendem Brom-Gehalt der Splitpositionen werden die Bindungen sowohl der Brom- als auch der Chlor-Atome zu den Praseodym-Atomen länger. So besitzt die nur zu einem Drittel mit Brom besetzte Position Hal3 von allen gemischt besetzten Positionen die kürzesten Abstände zu den umgebenden Praseodym-Atomen. Auffällig ist auch die mit dem Brom-Anteil zunehmende Verschiebung der Chlor-Atome aus der Position der gemittelten Struktur mit Ausnahme der speziellen Lage Hal4 und zum Teil auch Hal5. Abbildung 3.55 zeigt die fünf verschiedenen Halogensplitpositionen und deren Lage gegenüber den umgebenden Praseodym-Atomen unter Angabe des jeweiligen atomaren Abstands. Dabei zeigt sich, dass sämtliche Annahmen bezüglich der Anordnung der Chlor- und Brom-Atome bestätigt werden.

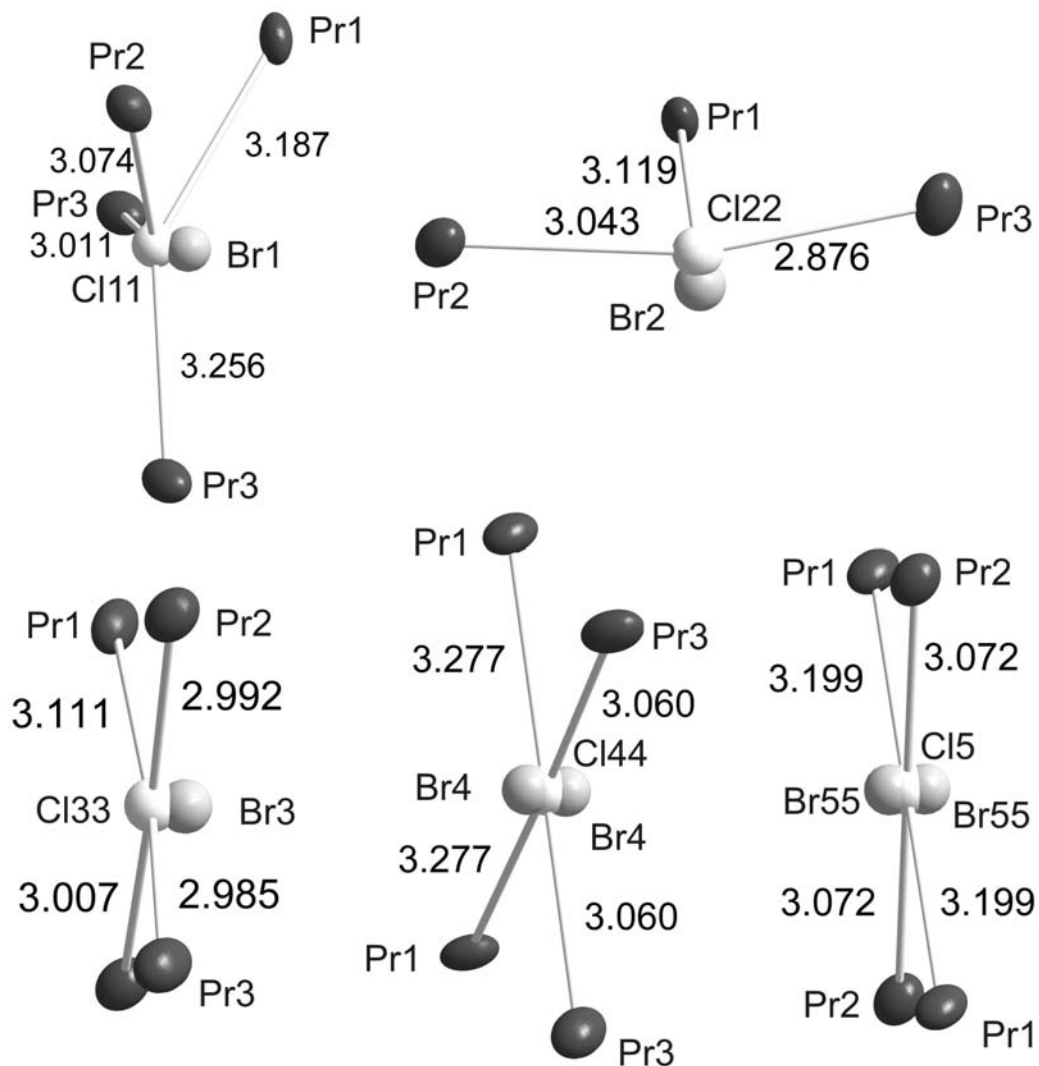


Abbildung 3.55: Halogensplitpositionen in Praseodym-Umgebung mit Angabe der Abstände in Å

Bei der Analyse der Halogen/Metall-Abstände im Bindungslänge-Bindungstärke-Konzept [80] wird die wechselseitige Beeinflussung dieser Abstände als Funktion des Cl/Br-Verhältnisses deutlich. In der Tabelle A-3.29 im Anhang sind die mit der empirischen Formel $s_i = \exp[-(R - R_0)/B]$ berechneten Bindungsordnungssummen $\nu_i = \sum_j s_{ij}$ wiedergegeben, die der Valenz 1 für die Halogenatome nahekommen sollten [81]. Für die nur mit Chlor besetzten Positionen Cl6 und Cl7 findet man in der Tat die Werte 1.02 und 1.08. Dagegen stimmt die Bindungsordnungssumme bei den gemischt besetzten Positionen nur für die Mehrheitskomponente weitgehend mit der erwarteten Valenz 1 überein, während die Minderheit sowohl größere als auch kleinere Werte aufweist. Ganz offensichtlich wird die Größe der Koordinationsfigur an der Mehrheitskomponente justiert. So ist beispielsweise für die Position Hal3 die Koordinierung des 67%igen Chlor-Anteils durch Praseodym-Atome perfekt ($\nu_{Cl33} = 1.01$), dagegen für die Brom-Atome zu eng ($\nu_{Br3} = 1.39$). Umgekehrt ist für die Position Hal4 die Umgebung der zu 92% besetzten Brom-Lage passend und für das zugehörige Chlor-Atom zu weit ($\nu_{Br4} = 1.06$; $\nu_{Cl44} = 0.72$). Entsprechendes gilt für die übrigen Halogen-Positionen.

Bei der Analyse von Strukturen mittels Bindungslänge-Bindungstärke-Betrachtungen findet man vielfach Abweichungen von den erwarteten Valenzwerten. Das Beispiel der Verbindung $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_5\text{Br}_5$ zeigt, dass sich aus derartigen Abweichungen konkrete Schlussfolgerungen zur chemischen Bindung ergeben können.

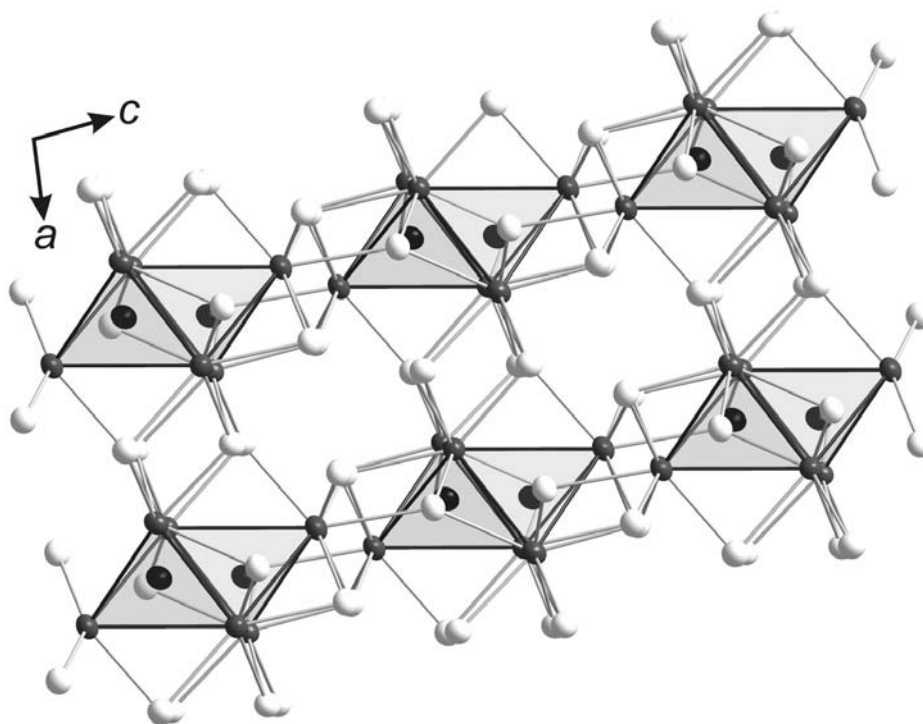


Abbildung 3.56: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10}$ auf (101). Die Pr-, Cl- und C-Atome sind als dunkelgraue, helle und schwarze Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Die Projektion wurde wie in **Abbildung 3.52** gewählt.

Die Struktur von $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10}$ ist in Abbildung 3.56 wiedergegeben. Im Gegensatz zur Parallelanordnung in $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_5\text{Br}_5$ liegen die Pr_6C_2 -Einheiten in $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10}$ stufenförmig gestaffelt vor und die Doppeltetraederstränge sind alternierend gegeneinander gedreht, wie ausschnittsweise in Abbildung 3.57 dargestellt. Die Verknüpfung über Chlor-Atome gemäß $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10/2}^{i-a}\text{Cl}_{10/2}^{a-i}$ erfolgt ausschließlich durch Kontakte vom Typ i - a , a - i . Insgesamt gibt es fünf unabhängige Chlor-Positionen, von denen drei (Cl1, Cl2, Cl4) Brücken zwischen zwei Pr_6C_2 -Einheiten und zwei (Cl3, Cl5) Brücken zwischen drei Einheiten bilden. Die kürzesten Abstände betragen zwischen den Praseodym-Atomen $3.656 \text{ \AA} \leq d_{\text{Pr-Pr}} \leq 3.978 \text{ \AA}$, zwischen Praseodym und Chlor $2.858 \text{ \AA} \leq d_{\text{Pr-Cl}} \leq 3.261 \text{ \AA}$ sowie $2.283 \text{ \AA} \leq d_{\text{Pr-C}} \leq 2.450 \text{ \AA}$ zwischen Praseodym- und Kohlenstoff-Atomen. Die Kohlenstoff-Atome sind 3.207 \AA voneinander entfernt. Im Kontrast zu der Struktur von $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_5\text{Br}_5$ besitzen hier alle Atome wenig anisotrope Auslenkungsparameter, wie der Abbildung 3.57 und der Tabelle A-3.33 im Anhang zu entnehmen ist.

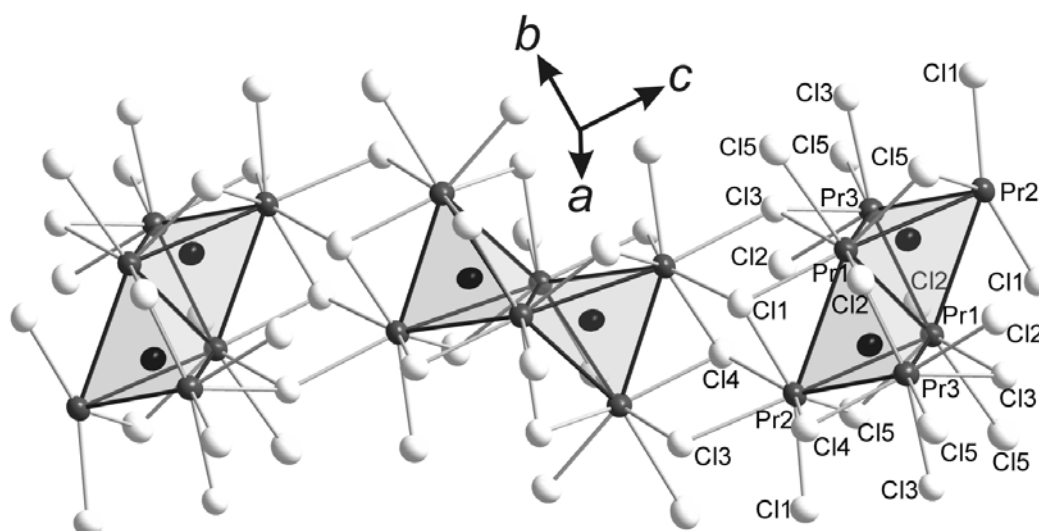


Abbildung 3.57: Darstellung der abwechselnden Orientierung der Pr_6C_2 -Gruppen entlang $[\overline{50} 14 5]$

Der zuvor diskutierte ionische Charakter der Verbindungen mit Pr_6C_2 -Doppeltetraedern wird anhand der Struktur von $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10}$ besonders deutlich. Darin liegt eine Anordnung gemäß einer gemeinsam dichtesten Kugelpackung von Chlor- und Kohlenstoff-Atomen mit kubischer Abfolge vor, in der alle Tetraederlücken um die hochgeladenen C^{4-} -Ionen von Pr^{3+} -Ionen besetzt sind. Die Struktur lässt sich daher vom (anti-) CaF_2 -Typ als geordnete Defektvariante ableiten. Erwartungsgemäß führt die selektive Besetzung der Tetraederlücken zu einer signifikanten Verzerrung der kubisch flächenzentrierten Anordnung der Anionen, die sich in der augenfälligen Vergrößerung der Oktaederlücken zwischen den Pr_6C_2 -Einheiten zeigt.

Die Verbindung $\text{Ce}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10}$ ist isostrukturell zu der Praseodym-Verbindung. Sämtliche Daten der Röntgenstrukturverfeinerung befinden sich im Anhang (Tabelle A-3.35 bis A-3.38).

Elektronenmikroskopische Untersuchungen an einem $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_5\text{Br}_5$ -Präparat erlaubten den Nachweis zwei neuer Chloridbromide als Minoritätsphasen, die als $\text{Pr}_{12}(\text{C}_2)_3(\text{Cl},\text{Br})_{17}$, isotyp zu $\text{Gd}_{12}(\text{C}_2)_3\text{I}_{17}$ [66] und $\text{Pr}_3\text{C}(\text{Cl},\text{Br})_3$, isotyp zu Gd_3CCl_3 [68], identifiziert werden konnten. In beiden Fällen verweisen die EDX-Analysen auf das erwartete Atomverhältnis Pr:Hal, allerdings bei einem gegenüber der Nominalzusammensetzung zu großem Atomverhältnis Br:Cl. So ergeben z.B. drei Punktmessungen an einem Kristallit der Phase $\text{Pr}_{12}(\text{C}_2)_3(\text{Cl},\text{Br})_{17}$ 41.7(2):21.0(9):37.3(3) für Pr:Cl:Br, anstelle des erwarteten Atomverhältnisses von 41.4:29.3:29.3. Verkippungsserien bestätigen für beide Phasen die zu erwartende Metrik, und die Intensitäten in Präzessionsaufnahmen können durch Simulationen auf Basis von isotypen Strukturmodellen mit statistischer Verteilung der Brom- und Chlor-Atome auf den Halogenpositionen wiedergegeben werden, vgl. Abbildung 3.58 für $\text{Pr}_{12}(\text{C}_2)_3(\text{Cl},\text{Br})_{17}$. Die isostrukturelle Bromverbindung $\text{Pr}_{12}(\text{C}_2)_3\text{Br}_{17}$ wurde auf Basis der Röntgendaten bereits in Kapitel 3.1.6 diskutiert.

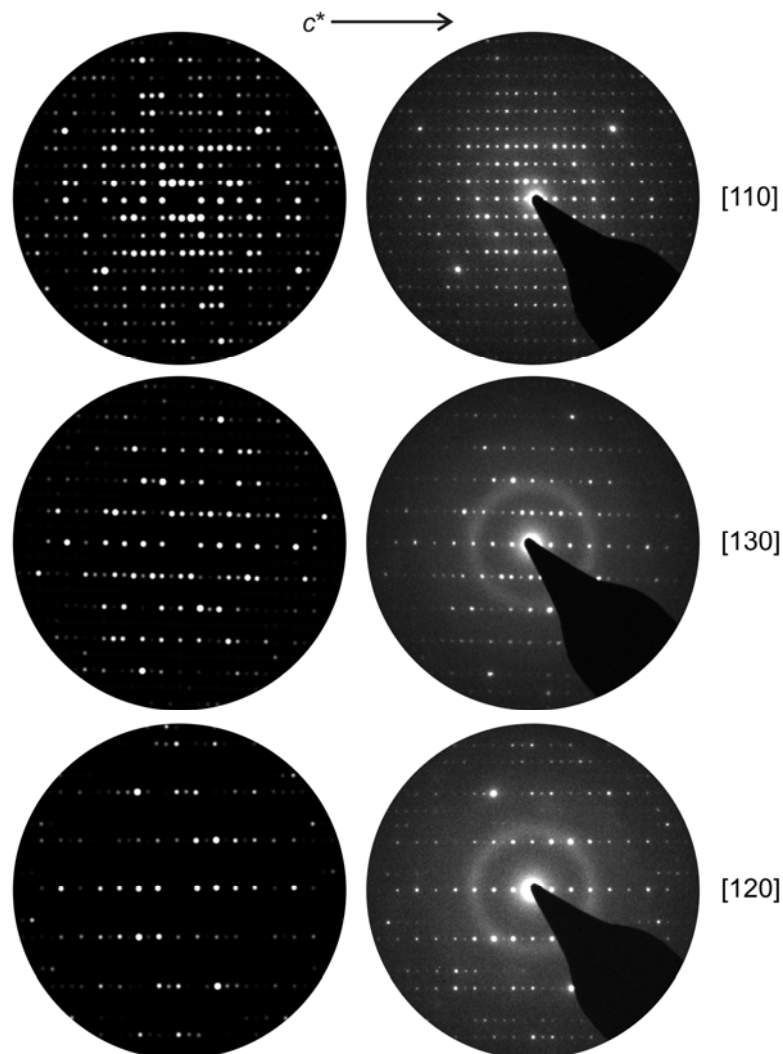


Abbildung 3.58: PED-Aufnahmen eines Kristalls $\text{Pr}_{12}(\text{C}_2)_3(\text{Cl},\text{Br})_{17}$ (rechts) mit dazugehörigen Simulationen (links, Dicke: 10 nm)

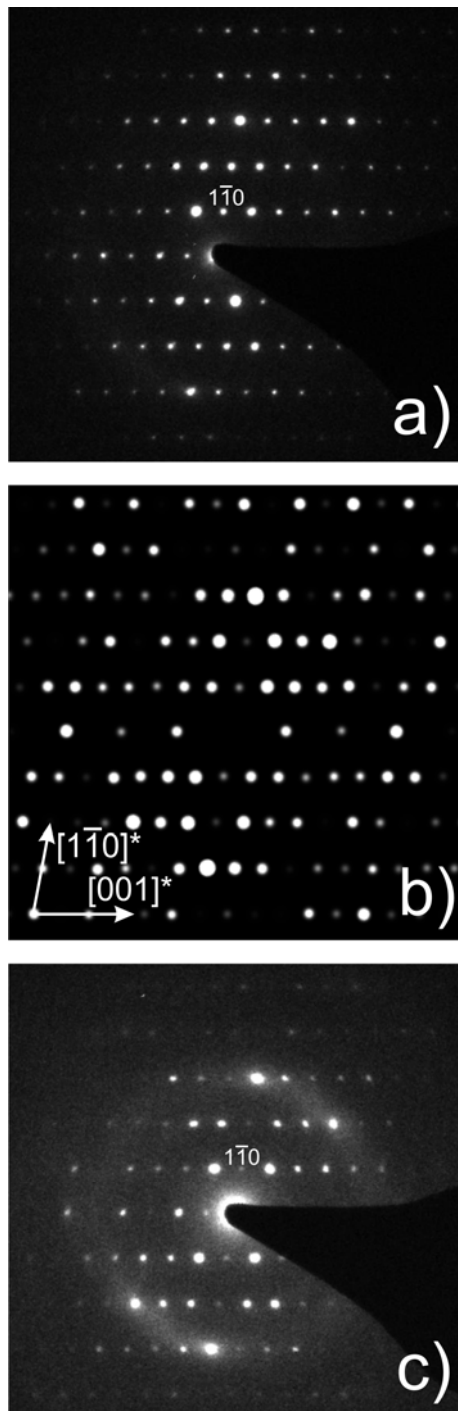


Abbildung 3.59: a) SAED-Aufnahme eines defektfreien Kristallbereichs von $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_5\text{Br}_5$ (Zonenachsenorientierung $[110]$)
 b) Simuliertes PED-Diagramm, Präzessionswinkel: 3° , Dicke: 5.2 nm
 c) PED-Aufnahme eines defektfreien Kristallbereichs (Zonenachsenorientierung $[110]$)

Während die Beugungsdiagramme der Minoritätsphasen auf perfekte Kristalle hinweisen, erweist sich die Verbindung $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_5\text{Br}_5$ selbst als äußerst strahlempfindlich.

In Elektronenbeugungsdiagrammen zeigt sich eine Amorphisierung bereits nach kurzer Zeit im Verlust der Braggintensitäten. In hochaufgelösten Abbildungen ist eine drastische Reduktion der Fernordnung zu erkennen. Außerdem ist bereits der Hauptanteil der eingeschleusten Probe vor

der TEM-Untersuchung amorph, da in SAED-Diagrammen auch nach kurzer Bestrahlung nur diffuse Intensitäten auf konzentrischen Kreisen beobachtet werden. Eine hydrolytische Zersetzung unter Amorphisierung infolge eines Luftkontaktes beim Einschleusen kann anhand der EDX-Analysen ausgeschlossen werden, da $OK\alpha$ -Intensitäten nur marginal beobachtbar sind. Der Mittelwert aus vier Messungen ergibt ein Atomverhältnis Pr:Cl:Br von ca. $36(\pm 4):33(\pm 1):31(\pm 4)$, das innerhalb der Fehlertoleranzen mit der röntgenografisch ermittelten Summenformel $Pr_6Cl_5Br_5C_2$ übereinstimmt.

Bei sehr geringer Strahlendosis konnten an einem größeren Kristall, welcher dem Strukturtyp von $Pr_6C_2Cl_5Br_5$ zugeordnet werden kann, Beugungsbilder längs [110] aufgenommen werden. Die konventionelle SAED-Aufnahme (Abbildung 3.59a) zeigt Braggreflexe ohne diffuse Anteile und ohne zonale Auslöschung. In guter Näherung enthält die Präzessionsaufnahme (Abbildung 3.59c) die kinematischen Intensitäten und entsprechenden Auslöschungen, wenn auch wegen einsetzender Amorphisierung nur bis zu mittlerer Auflösung. Die Intensitätsverteilung passt deutlich besser zur Simulation (Abbildung 3.59b) als das konventionelle SAED-Diagramm. Die breite Intensitätsverteilung um einen konzentrischen Kreis zeigt die beginnende Zersetzung des Kristalls an.

Die bereits vor Bestrahlung amorphen Partikel zeigen erstaunlicherweise wohlausgebildete Facetten (Abbildung 3.60a mit eingefügtem Beugungsbild 3.60b). Im hochenergetischen Elektronenstrahl (die Strahlendosis wurde durch Öffnen der Kondensorblende erhöht) vollzieht sich innerhalb von Sekunden eine vollständige Kristallisation, wie das SAED-Diagramm in Abbildung 3.60e zeigt. Das Beugungsdiagramm ist charakteristisch für die Struktur von monoklinem $Pr_4(Cl,Br)_5C_x$ (Zonenachse: [021]), die Ketten aus kantenverknüpften Pr_6 -Oktaedern enthält [50]. Hochauflösungsaufnahmen (Abbildung 3.60c und d) zeigen die Kristallisation infolge der intensiven Bestrahlung durch den Wechsel von einem amorphen zu einem geordneten Strukturmotiv. Die EDX-Analysen vor und nach der Bestrahlung ergeben die mit der Reaktion einhergehende Änderung der Zusammensetzung. Während die amorphe Verbindung ein Atomverhältnis Pr:Cl:Br von 38:27:35 (Idealwert: Pr = 37,5 für $Pr_6C_2Cl_5Br_5$) aufweist, enthält der Kristall nach der Bestrahlung deutlich weniger Chlor (Pr:Cl:Br 44:22:34) und besitzt ein Metall-Halogen-Verhältnis von 4:5.

Die mit der Bestrahlung einhergehende Temperaturerhöhung könnte für diese Reaktion verantwortlich sein. In der Tat erhält man beim Erhitzen von $Pr_6C_2Cl_5Br_5$ in einer geschlossenen Tantal-Kapsel bei $1100^\circ C$ die Phase $Pr_4C_xX_5$ als Hauptprodukt.

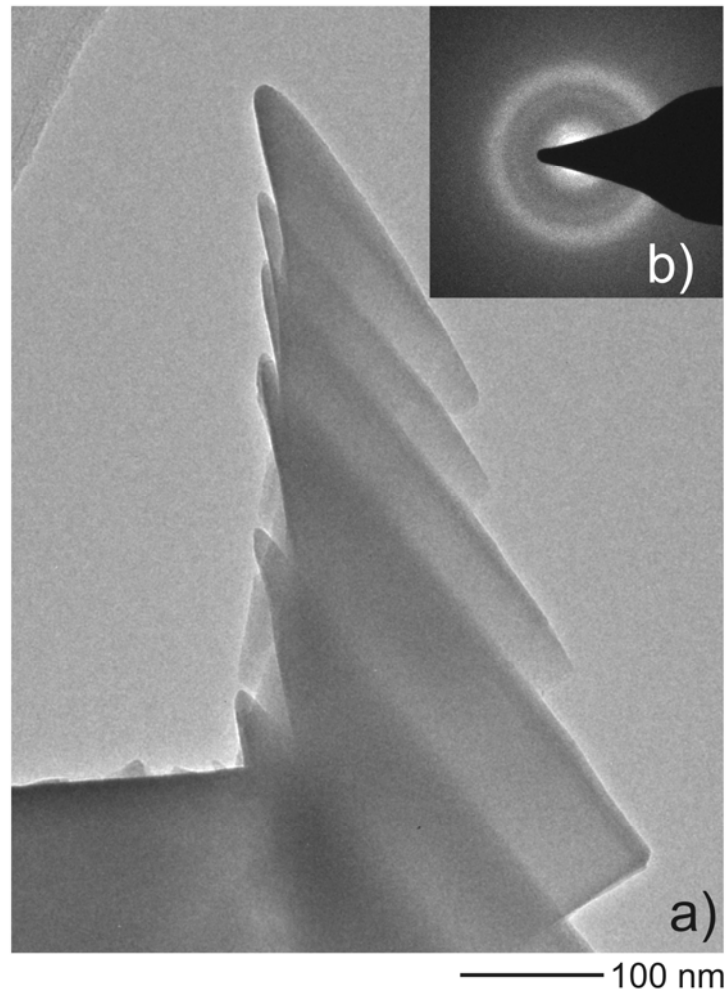
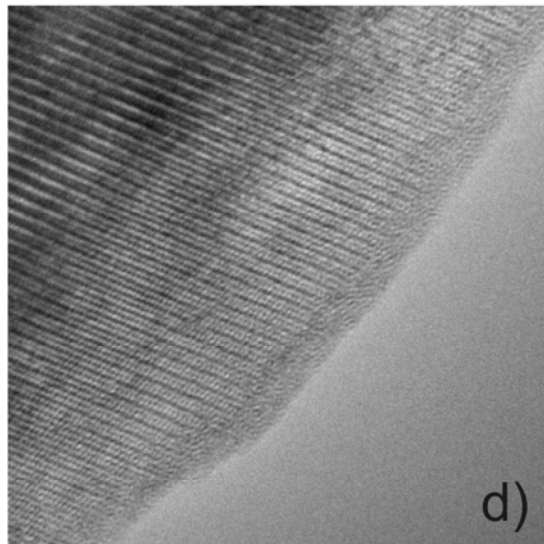
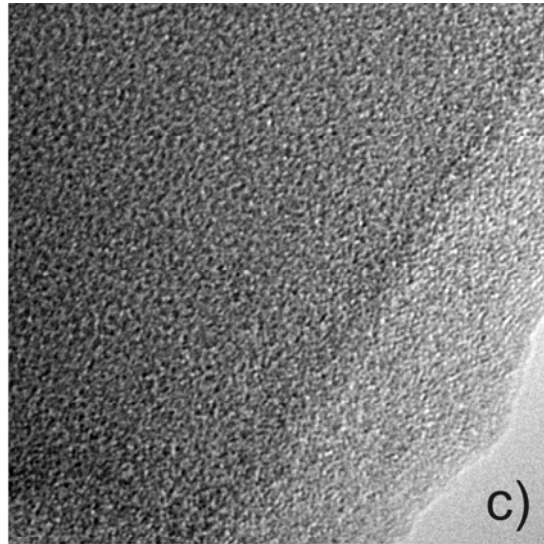


Abbildung 3.60: a) Hellfeldabbildung von amorphem $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_5\text{Br}_5$
b) SAED-Aufnahme
c) HRTEM-Abbildung des amorphen Partikels vor intensiver Bestrahlung
d) HRTEM-Abbildung des kristallinen Partikels nach intensiver Bestrahlung
e) SAED-Aufnahme mit Braggreflexen nach intensiver Bestrahlung



5 nm

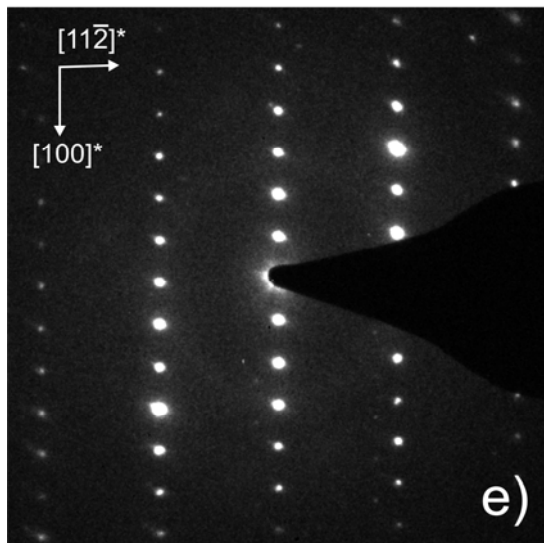


Abbildung 3.61 gibt die reziproke magnetische Suszeptibilität von $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_5\text{Br}_5$ nach einer Korrektur auf geringe ferromagnetische Verunreinigungen wieder. $1/\chi_{\text{mol}}$ folgt im gesamten Temperaturbereich nahezu einem Curie-Weiss-Gesetz mit einer negativen paramagnetischen Curie-Temperatur $\Theta_{\text{CW}} = -17 \text{ K}$, die auf eine vorherrschend antiferromagnetische Austauschwechselwirkung hinweist. Für den Temperaturbereich von 2 bis 10 K sind ausschnittsweise die Messpunkte für 6 Gauss dargestellt, deren Verlauf keinen Hinweis auf langreichweitige magnetische Ordnung gibt. Für das effektive magnetische Moment $\mu_{\text{eff}} = 3.66 \mu_{\text{B}}$ findet sich eine gute Übereinstimmung mit dem Moment eines freien Pr^{3+} mit der Konfiguration $4f^2$ und dem Grundzustand $^3\text{H}_4$ ($3.58 \mu_{\text{B}}$).

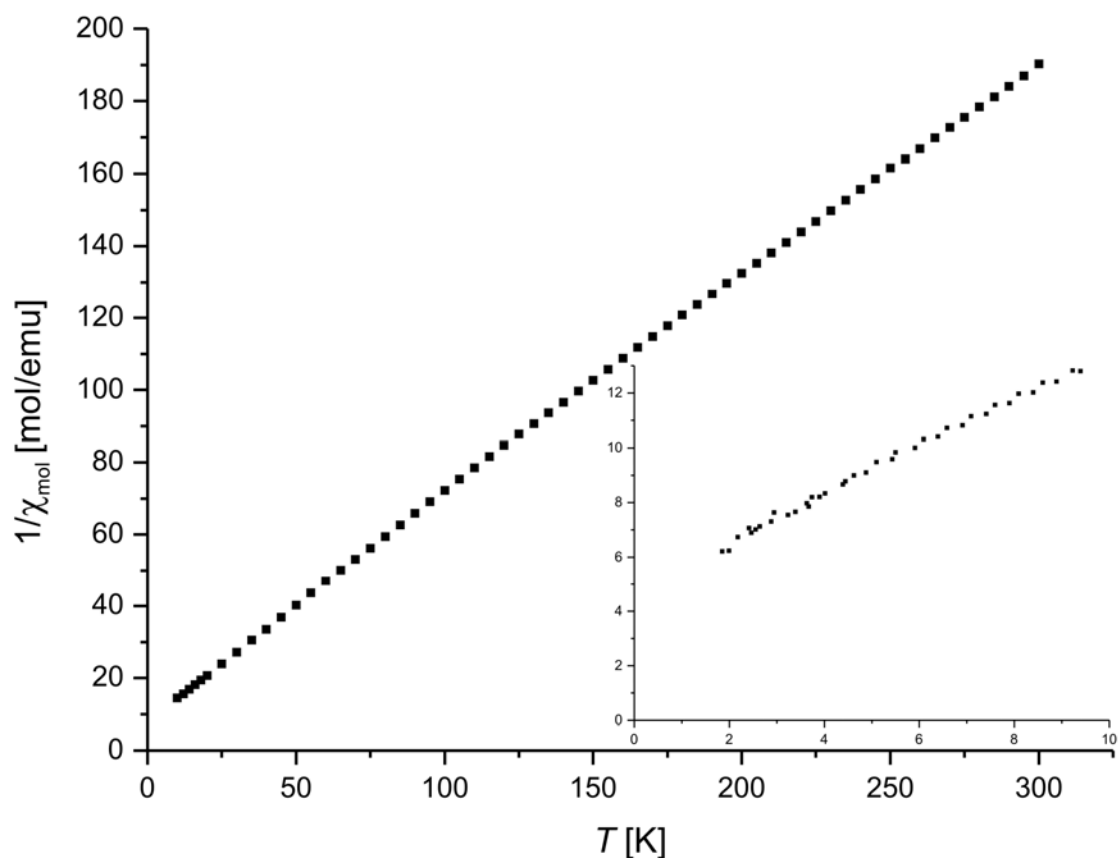


Abbildung 3.61: Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_5\text{Br}_5$ nach Honda-Owen-Extrapolation für hohe Felder, sowie Ausschnitt für 6 Gauss zwischen 2 und 10 K

Mit $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10}$ liegt das zweite Beispiel für ein Carbidhalogenid der Seltenerdmetalle vor, in dem Kohlenstoff-Atome von SE_4 -Tetraedern umgeben sind, welche über eine gemeinsame Kante zu Doppeltetraedern verknüpft sind. Die Verbindung kristallisiert im selben Raumgruppentyp wie $\text{La}_6\text{C}_2\text{Br}_{10}$, jedoch in einem anderen Strukturtyp. Isotyp zu letzterer ist die Mischkristallphase $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_5\text{Br}_5$ mit auffallender Segregation der Halogenpositionen.

3.2.3. Ce₄CCl₈

Nachdem zuerst zwei verschiedene Strukturen gefunden wurden, die mit Doppeltetraedern beschrieben werden können, folgten darauf insgesamt drei neue Verbindungen, die isolierte Kohlenstoffatome in tetraedrischer Metallumgebung mit diskreten SE₄C-Einheiten enthalten. Bei der ersten handelt es sich um Ce₄CCl₈, die bislang ausschließlich in dieser Elementkombination existiert.

Die Synthese erfolgte mit Cer-Metall, CeCl₃ und Graphit als Edukten im molaren Verhältnis 4:8:3 (0.2183 g Ce, 0.7677 g CeCl₃ and 0.0140 g C). Die Ampullen wurden bei 820°C für 22 Tage getempert und in Wasser abgeschreckt. Ce₄CCl₈ bildete sich fast rein (> 90%) neben Spuren von Ce₆C₂Cl₁₀. Es bildet schwarze, polyedrische Einkristalle, die in transparent orange-farbene bis rote Bruchstücke zerbrechen und sich schnell an feuchter Luft zersetzen.

Ausgewählte Einkristalle wurden mittels Präzessions-Technik untersucht, und anschließend wurde ein Individuum auf einem Stoe IPDS II vollständig charakterisiert. Die beobachteten Beugungsbilder mit einem β -Winkel von 90.06° deuteten auf eine orthorhombische Raumgruppe hin. Jedoch traten schwache *h0l*-Reflexe mit $h + l = 2n + 1$ auf, die eine monokline Struktur nahelegten. Schließlich musste die Struktur in *Pn* (in der standardisierten Aufstellung *Pc*) mit $Z = 8$ und Gitterkonstanten von $a = 13.538(1) \text{ \AA}$, $b = 10.487(1) \text{ \AA}$, $c = 22.845(1) \text{ \AA}$, $\beta = 126.31(1)^\circ$ beschrieben werden. Diese nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe ist vereinbar mit der Struktur, in der alle Einzeltetraeder nahezu in gleicher Richtung orientiert sind. Es stellte sich heraus, dass der untersuchte wie auch weitere Kristalle einer systematischen axialen Verzwilligung mit dem Zwillingsgesetz $-1\ 0\ 0\ 0\ -1\ 0\ 2\ 0\ 1$ folgen. Gemäß der Zwillingsverfeinerung entspricht das Verhältnis beider Anteile etwa 2:3 für den untersuchten Kristall.

Die Daten zur Strukturverfeinerung finden sich in Tabelle 3.16, zusätzliche Werte in Tabelle A-3.39, A-3.40 und A-3.41 im Anhang.

Die Kristallstruktur von Ce₄CCl₈ enthält diskrete Ce₄-Tetraeder, die von einzelnen Kohlenstoff-Atomen zentriert werden. Entsprechend der ionischen Formulierung (Ce³⁺)₄C⁴⁻(Cl⁻)₈ ist die Verbindung elektronenpräzise in Übereinstimmung mit der Transparenz der orange-farbenen Kristalle.

Tabelle 3.16: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Ce_4CCl_8

Summenformel	Ce_4CCl_8
Molmasse	856.09 g/mol
Farbe, Form	orange, Polyeder
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Pc
Zelldimensionen	$a = 13.538(1)$ Å, $b = 10.487(1)$ Å, $c = 22.845(1)$ Å, $\beta = 126.31(1)^\circ$
Zellvolumen	2613.7(1) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	8
Berechnete Dichte	4.351 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	15.253 mm ⁻¹
$F(000)$	2992
Kristallgröße	0.20 × 0.16 × 0.14
Diffraktometer	IPDS II (Stoe, Darmstadt)
Gemessener ϑ -Bereich	$2.68^\circ \leq \vartheta \leq 35.14^\circ$
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17, -13 \leq k \leq 13, -29 \leq l \leq 29$
Anzahl d. gemessenen Reflexe / unabhängig	21872 / 11064
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
Max., min. Transmission	0.5452, 0.0883
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix-Least-Squares für F^2
Daten / Restraints / Parameter	11064 / 2 / 450
BASF-Faktor	0.3834
Goodness-of-Fit für F^2	1.085
R -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0333, wR2 = 0.0808$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0360, wR2 = 0.0929$
Größtes Maximum / Minimum	2.871 / -1.447 e·Å ⁻³

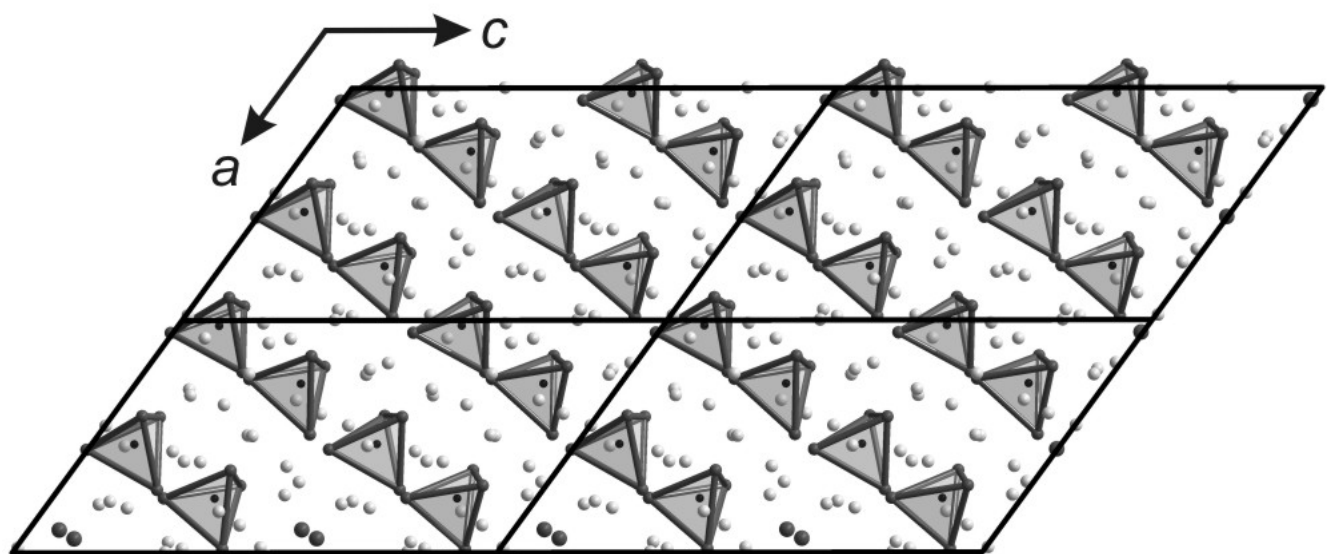


Abbildung 3.62: Projektion der Kristallstruktur von Ce_4CCl_8 entlang [010]

Wie in Abbildung 3.62 gezeigt ist, sind die Tetraeder mit einer Kante annähernd parallel zu [101] ausgerichtet. Tatsächlich sind sie jedoch leicht verdreht und bilden Ebenen beinahe senkrecht zu [100]. Diese leichte Abweichung der Orientierung mit einer Identitätsabfolge von vier Tetraedern entlang [101] führt offensichtlich zu der großen c -Gitterkonstante. In der [001]-Richtung tauchen lediglich zwei verschiedene Orientierungen auf, so dass jeweils die übernächste Reihe identisch ist (Abbildung 3.63). Die entstehenden Lücken in der Struktur, insbesondere die zwischen den Schichten, werden von Chlor-Atomen in einer unregelmäßigen Anordnung besetzt.

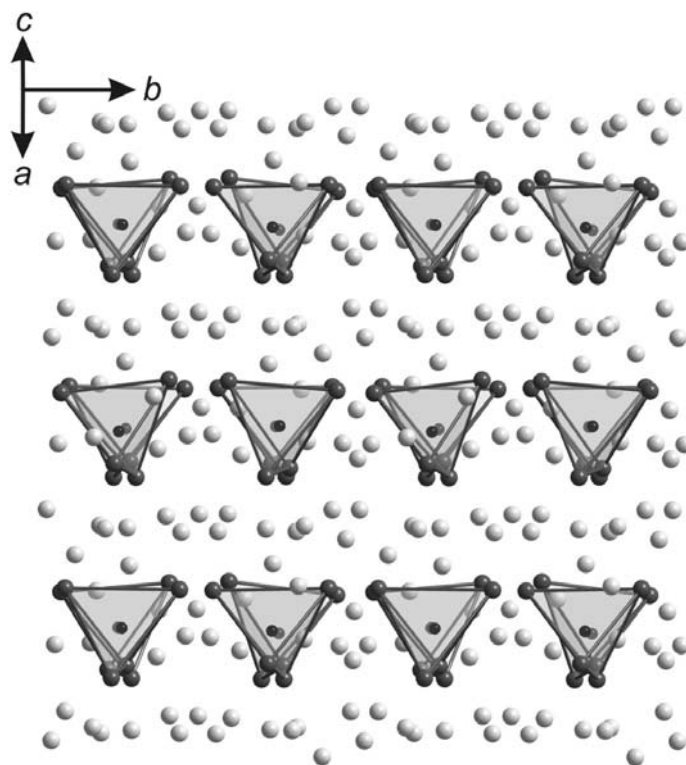


Abbildung 3.63: Projektion der Kristallstruktur von Ce_4CCl_8 entlang [101]

Sämtliche Chlor-Atome koordinieren die Ce_4C -Tetraeder über Kanten und Ecken und alle bis auf eines ($\text{Cl}27$) verbinden zudem benachbarte Einheiten. Obwohl keine Cluster mit Metall-Metall-Bindungen in der Struktur vorliegen, hat sich die übliche Beschreibung der Cluster-Verbindungen zur Differenzierung der Halogenpositionen als geeignet erwiesen. Zusätzlich gibt diese auch Gründe für die verschieden angeordneten Tetraeder an. Entsprechend diesem Konzept kann die Verbindung Ce_4CCl_8 als $\text{Ce}_{16}\text{C}_4\text{Cl}_{20/2}^{a-a}\text{Cl}_{14/2}^{i-i}\text{Cl}_{28/2}^{i-a}\text{Cl}_{1/1}^i$ beschrieben werden. Betrachtet man die jeweiligen Verknüpfungen im Detail, so erweisen sich diese als verschieden bei den unterschiedlichen Tetraedern. Während zwei von ihnen von 19 Chlor-Atomen umgeben sind, besitzt der dritte bloß 18, der vierte jedoch 20 benachbarte Halogenatome, wobei diese alle bis auf eines der zuletzt erwähnten Einheit zu mindestens einem weiteren Tetraeder verbrückend sind. Zwei der ausschließlich eckenverknüpfenden Chlor-Atome verbinden vier Tetraeder ($a-a-a-a$), während acht von ihnen nur drei verbinden ($a-a-a$). Ein Chlor-Atom ist über eine

Kante zu zwei Ecken verschiedener Tetraeder verbrückend ($i-a-a$). In der Summe resultieren acht Chlor-Atome pro Tetraeder für die ersten zwei Fälle bzw. $8\frac{2}{3}$ und $7\frac{1}{3}$ für die letzteren. In der Endaddition erhält man so Ce_4CCl_8 mit $Z = 8$. Eine grafische Darstellung der Ce_4C -Tetraeder in ihrer Chlor-Umgebung, die durch unterschiedliche Farbgebung die Koordinationen wiedergibt, findet sich in Abbildung A-1.11 im Anhang.

Diese vier verschiedenen Tetraeder-Einheiten, von denen jede vier kristallographisch verschiedene Cer-Atome enthält, führen zu insgesamt 16 unabhängigen Atompositionen für die Cer- und 32 für die Chlor-Atome. Die Abstände variieren in Bereichen von $3.692 \text{ \AA} \leq d_{\text{Ce-Ce}} \leq 4.003 \text{ \AA}$, $2.755 \text{ \AA} \leq d_{\text{Ce-Cl}} \leq 3.491 \text{ \AA}$ bzw. $2.289 \text{ \AA} \leq d_{\text{Ce-C}} \leq 2.441 \text{ \AA}$.

Eine Analyse der Summe der Bindungsordnungen der Metall-Halogen-Bindungen, $\nu_i = \sum_j s_{ij}$, unter Verwendung der empirischen Formel $s_i = \exp [-(R - R_0)/B]$ [81], wurde unter Berücksichtigung der oben erwähnten Koordinationszahlen durchgeführt. Es ergaben sich Werte von $\nu_i = 1.0 \pm 0.25$ für alle Chlor-Atome. Die jeweiligen Ergebnisse sind in der Tabelle A-2.1 im Anhang zusammengestellt.

HRTEM

Elektronenmikroskopische Untersuchungen einer Probe mit der nominalen Zusammensetzung Ce_4CCl_8 bestätigten die Titelverbindung als Hauptkomponente. Das Strukturmodell der neuen Phase konnte verifiziert werden. EDX-Analysen zeigten ein Ce:Cl-Verhältnis von 29(6):71(6), welches etwas niedriger liegt als das mit 33.33:66.67 berechnete, aber dennoch innerhalb der mit 6% unerwartet großen Fehlervarianz.

Bereits nach einer kurzen Bestrahlung mit dem Elektronenstrahl zersetzt sich die Verbindung schnell. Der durch die Einstrahlung verursachte Temperaturanstieg in der nichtleitenden Probe könnte für die Neigung, amorph zu werden, verantwortlich sein. Um diese Zersetzung zu minimieren, wurde die gesamte Untersuchung unter „low-dose“-Bedingungen durchgeführt. Dennoch konnten außer den Beugungsbildern nur wenige Hochauflösungsbilder aufgenommen werden.

Abbildung 3.64 zeigt die PED-Beugungsbilder (links), welche entlang der Achsen [100] und [010], der Flächendiagonalen [110] und [101] sowie in den vier anderen Richtungen [111], [201], [120] und [121] aufgenommen wurden, im Vergleich mit den Simulationen (rechts), die auf der Basis der vom Röntgenmodell stammenden Daten berechnet wurden. Die beobachteten Intensitäten stimmen sehr gut mit den simulierten überein und zeigen sowohl Inversionssymmetrie als auch eine Spiegelebene senkrecht zu b^* . Die anderen anscheinend vorhandenen Spiegelebenen werden nur von wenigen Reflexen verletzt.

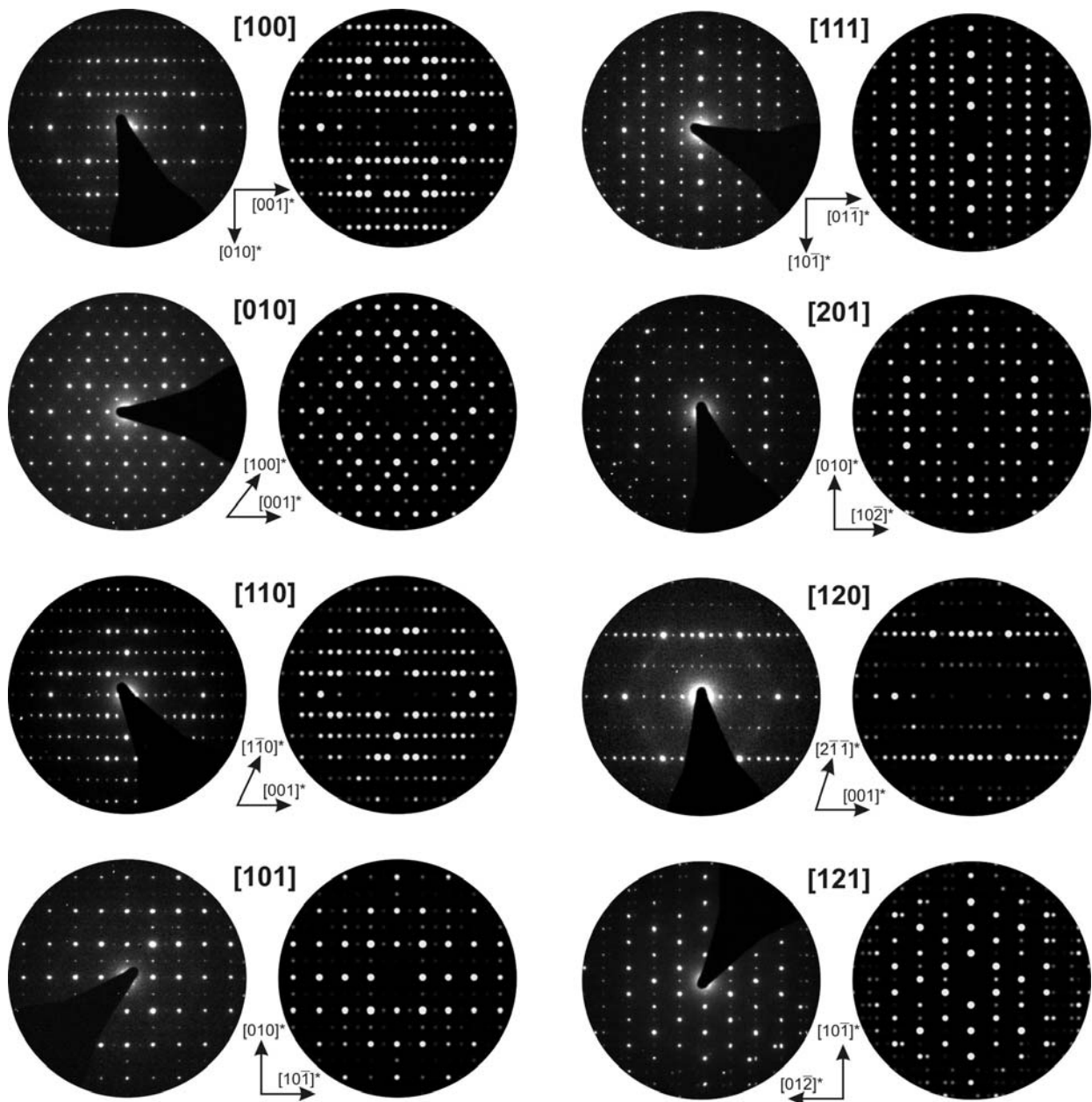


Abbildung 3.64: Experimentelle PED-Aufnahmen (links) verglichen mit den Simulationen (rechts) für acht verschiedene Richtungen

In manchen Bildern treten infolge der PED-Technik schwache HOLZ-Peaks (higher order Laue zone) in der äußeren Umgebung auf, z.B. entlang [121], die in der Simulation nachvollzogen werden können.

Brauchbare HRTEM-Aufnahmen waren auf die [110]-Richtung beschränkt. Diese Aufnahmen für zwei Fokuswerte sind zusammen mit den jeweiligen Simulationen in Abbildung 3.65 dargestellt. Zum Vergleich enthält sie zusätzlich das berechnete Potential des Kristalls in Gegenüberstellung zur HRTEM-Simulation im Scherzer-Fokus ($\Delta f = -60$ nm). Bei diesem Defokuswert kann man gewellte, punktförmige Kontraste erkennen, die hohen Werten des projizierten Potentials entsprechen. Die dunklen Kontraste in der Potentialdarstellung können als

Schwermetallatome in der Struktur identifiziert werden, so dass die resultierenden Einzeltetraeder mit der Umrisslinien eingezeichnet sind. In der Hochauflösungssimulation auf der rechten Seite können ebenfalls die Tetraeder zugeordnet werden. Dort korrelieren die hellen Kontraste mit niedrigen Werten des Potentials, beispielsweise mit den Lücken zwischen den einzelnen Tetraedern. Darunter zeigt der Vergleich der Simulation mit den experimentellen Hochauflösungsbildern eine gute Übereinstimmung der Kontraste.

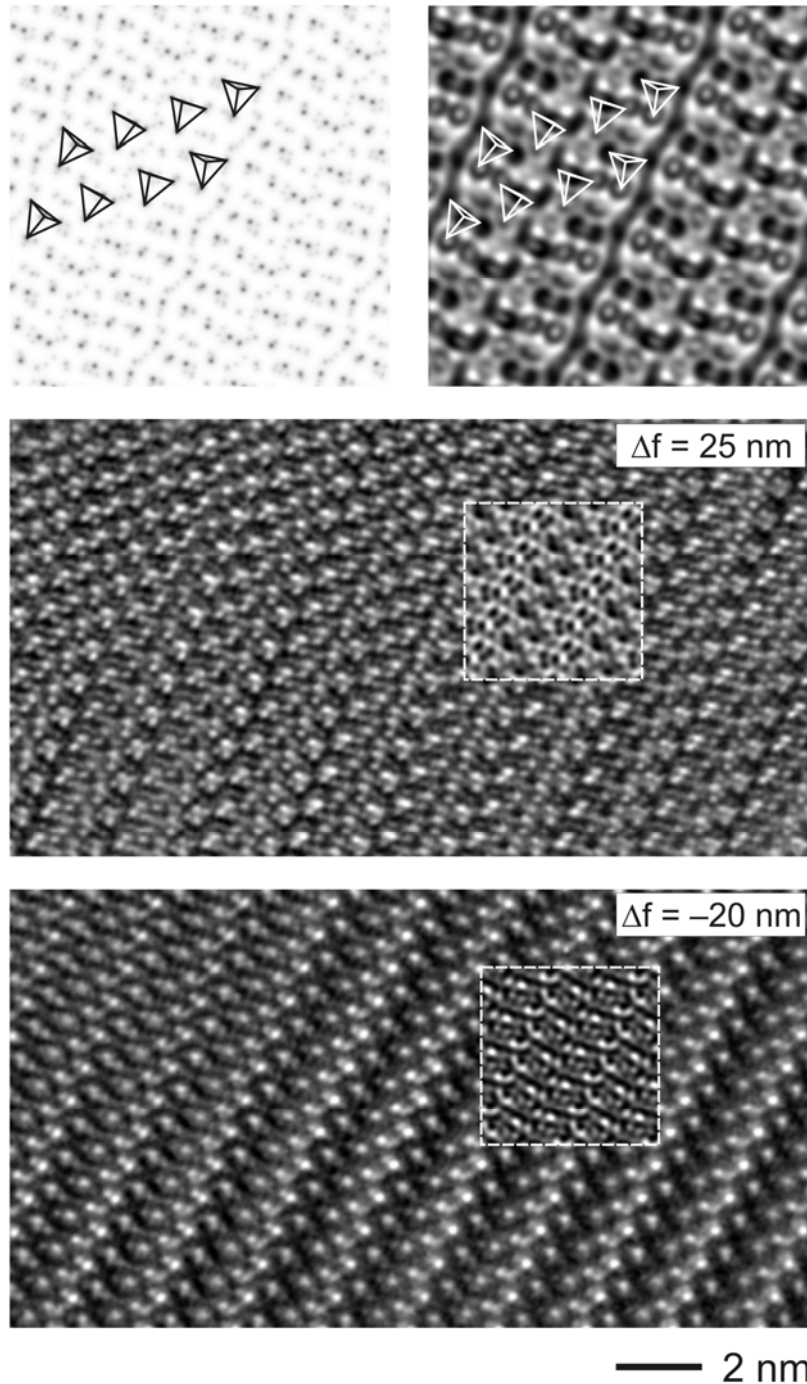


Abbildung 3.65: Projiziertes Potential (links) und simuliertes HRTEM-Bild (rechts, $\Delta f = -60 \text{ nm}$, $t = 5.1 \text{ nm}$) entlang $[110]$ mit der c -Achse in der Ebene. Darunter experimentelle Aufnahmen mit eingefügten Simulationen (Mitte $\Delta f = 25 \text{ nm}$, unten $\Delta f = -20 \text{ nm}$, $t = 3.5 \text{ nm}$)

Bei $\Delta f = 25$ nm sind die Kontraste teilweise invertiert, stimmen aber dennoch gut mit der eingefügten Simulation überein. Unter Berücksichtigung der strukturellen Beziehung zum Bild kann man problemlos eine Zuordnung der Kontraste vornehmen. So werden die diagonal angeordneten Einzeltetraeder bei diesem Defokuswert von dreieckigen Verbänden von dunklen Flecken repräsentiert, die mit den Ecken der Polyeder korrelieren.

Bei $\Delta f = -20$ nm entsprechen die dunklen Kontraste ebenfalls den Schweratomen. Im Speziellen können die dunklen Partien zwischen den hellen Kontrasten als die Ecken der Tetraeder interpretiert werden. Die Breite der diagonalen Streifen stimmt mit der langen Wiederholungseinheit überein, die von den vier verschiedenen Tetraeder-Orientierungen herrührt. Leider waren die Kristalle jedoch zu strahlempfindlich, als dass man geeignete Bilder längs der Hauptachsen hätte erhalten können.

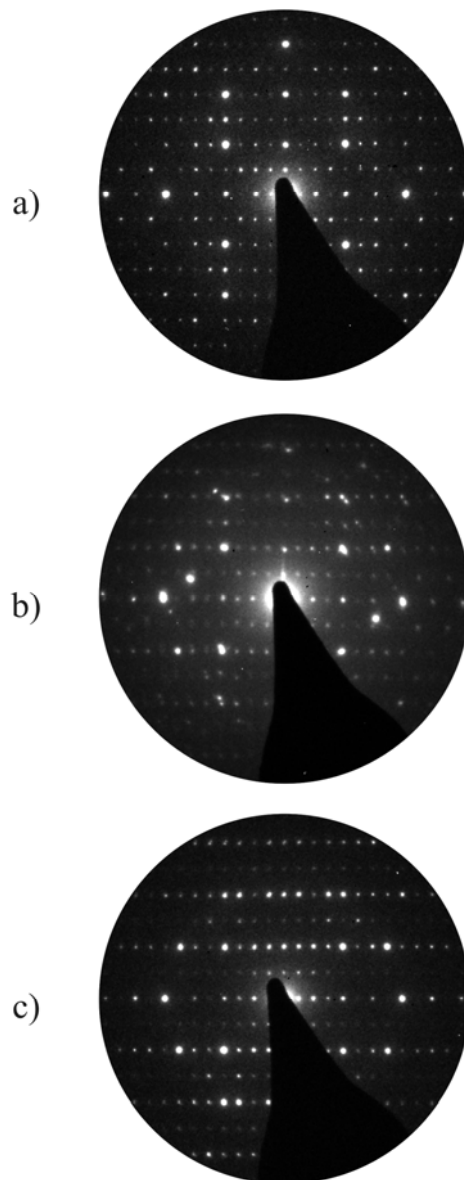


Abbildung 3.66: PED-Aufnahme eines verwachsenen Kristalls (b), der zwei überlagerte Gitter mit gemeinsamer c^* -Achse enthält (a und c)

Ein Partikel weist eine Verwachsung auf, wie es durch die PED-Aufnahme in Abbildung 3.66 b) gezeigt wird. Diese enthält zwei überlagerte Gitter mit c^* als gemeinsamer Achse, deren jeweilige Beugungsbilder in Abbildung 3.66 a) und c) gezeigt sind. Letzteres kann unzweifelhaft als die Projektion in [100]-Richtung identifiziert werden, während die Richtung in Abbildung 3.66 a) nicht zugeordnet werden kann. Die d -Werte sind zwar mit den berechneten konsistent, aber die Winkel und die Intensitätsverteilung weichen von der Berechnung ab. Möglicherweise handelt es sich um ein Stück einer anderen, bislang unbekanntes, aber ähnlichen Struktur oder auch einer epitaktisch verwachsenen Phase.

Zusätzlich wurden aus den zahlreichen Beugungsbildern Intensitätsdaten gewonnen, die entsprechend der einführenden Erläuterung zu einer gemeinsamen Reflexdatei zusammengefügt und normiert wurden. Anschließend wurde das fertige Strukturmodell benutzt und dieses auf der Grundlage der Daten der Elektronenbeugung weiter verfeinert. Es wurden pro Zyklus nur wenige Parameter verfeinert, während die übrigen fixiert blieben. Trotzdem sind die Verfeinerungszyklen äußerst instabil und können sich bereits bei einem weiteren Zyklus in die falsche Richtung bewegen, so dass deutlich schlechtere R -Werte und Restelektronendichten resultieren. Die Werte für $R1$ schwanken dabei zwischen 20 und 42%, wobei sich das entstehende Modell mit zunehmend schlechteren R -Werten weiter von der ursprünglichen Struktur entfernt. Dennoch konnte aber gezeigt werden, dass man auch anhand der Elektronenbeugungsdaten das Strukturmodell annähernd verifizieren kann.

Physikalische Messungen

Die Abbildung 3.67 zeigt die magnetische Suszeptibilität von Ce_4CCl_8 (bezogen auf $\text{CeC}_{0.25}\text{Cl}_2$), die um die diamagnetischen Beiträge der abgeschlossenen Elektronenschalen korrigiert wurde. Dafür wurden folgende Inkremente verwendet: Ce^{3+} : $-20 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$; $\text{C}^{4+} \approx \text{F}^-$: $-11 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$; Cl^- : $-26 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ [82]. Oberhalb von 150 K folgt die Suszeptibilität einem Curie-Weiss-Gesetz $\chi_{\text{mol}} = C/(T - \theta_{CW})$. Das effektive magnetische Moment ergibt sich zu $2.49(2) \mu_B$ pro Cer-Atom, was dem erwarteten Wert für das effektive Moment eines freien Ce^{3+} -Ions mit der Konfiguration $4f^1$ und dem Grundterm $^2F_{5/2}$ von $2.54 \mu_B$ sehr nahe kommt. Für die paramagnetische Curie-Temperatur wurde ein Wert von $\theta_{CW} = -36(1) \text{ K}$ gefunden. Die Curie-Weiss-Temperatur in Seltenerd-Systemen mit einem Bahndrehimpuls wird wesentlich von Kristallfeldeffekten beeinflusst und entspricht daher nicht direkt der Stärke des Austauschs zwischen den magnetischen Zentren. Das bei niedrigen Temperaturen gefundene Curie-Weiss-Gesetz, wo bevorzugt nur noch ein Grundzustandsdublett besetzt sein wird, deutet auf eine

paramagnetische Curie-Temperatur von $-2.5(1)$ K und eine eher schwache Austauschwechselwirkung zwischen den magnetischen Zentren hin.

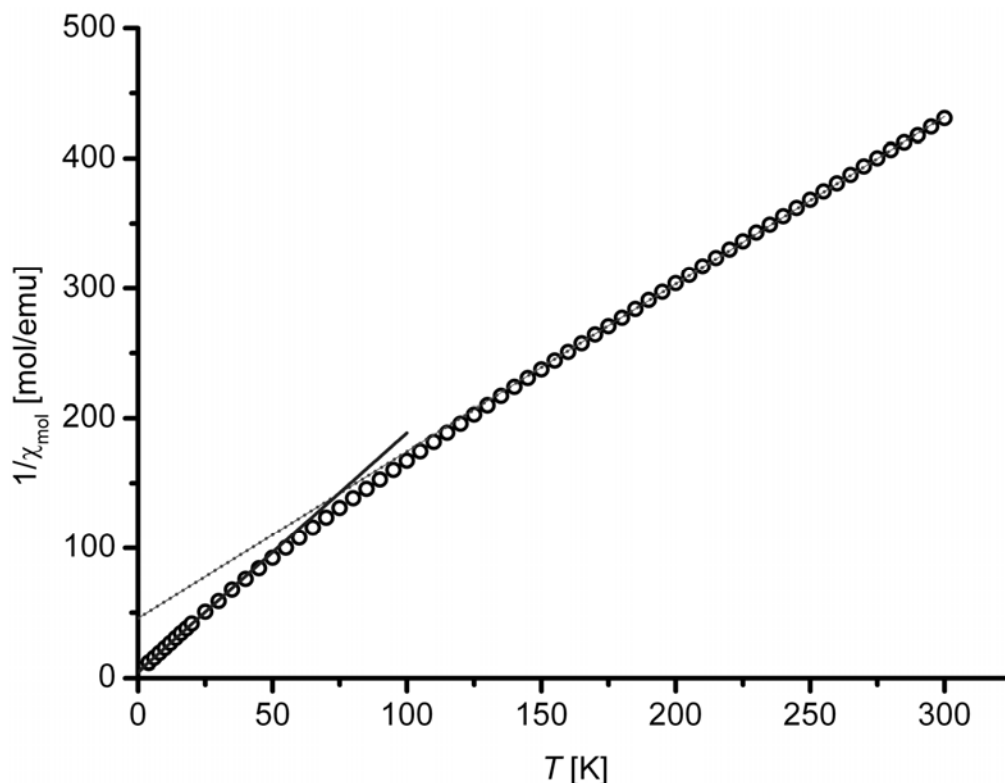


Abbildung 3.67: Inverse molare magnetische Suszeptibilität von Ce_4CCl_8 (pro $\text{CeC}_{0.25}\text{Cl}_2$), um die diamagnetischen Anteile der geschlossenen Elektronenschalen und um Spuren von ferromagnetischen Verunreinigungen mittels Honda-Owen-Extrapolation für $H \rightarrow \infty$ korrigiert.

Abschließend kann man feststellen, dass mit Ce_4CCl_8 das erste Beispiel für ein Seltenerdcarbidhalogenid gefunden wurde, das isolierte Kohlenstoff-zentrierte Cer-Tetraeder enthält. Obwohl die Verbindung elektronenpräzise und damit strahlempfindlich gegenüber dem Elektronenstrahl ist, konnten Beugungs- und Hochauflösungsbilder erhalten werden, die genau wie die Elektronenkristallographie das beobachtete Strukturmodell bestätigen.

Betrachtet man die zuvor beschriebene Verbindung $\text{Ln}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10}$ mit Ln_6 -Doppeltetraedern und die nun gefundene Einzeltetraederstruktur, so kann man eine homologe Reihe der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Ln}_{2n+2}\text{Cl}_{2n+6}\text{C}_n$ für auf Ln_4 -Tetraedern basierende Strukturen postulieren. Mit Ce_4CCl_8 und $\text{Ln}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10}$ sind die ersten Vertreter mit $n = 1$ und 2 bekannt.

3.2.4. Pr₅CX₁₀

Ein zweites Beispiel für eine Struktur, die isolierte Kohlenstoff-zentrierte Einzeltetraeder enthält, konnte mit Verbindungen des Typs Pr₅CX₁₀ realisiert werden. Dabei konnten sowohl das Chlorid als auch das Bromid und eine Mischphase aus beiden synthetisiert werden. Zudem treten in der trigonalen Struktur isolierte Metallatome auf, die neunfach von *X*-Atomen koordiniert sind.

Die Synthese erfolgte aus Praseodym-Metall, PrCl₃ bzw. PrBr₃ sowie Graphit, wobei die Edukte im stöchiometrischen Verhältnis 5:10:3 in Tantal-Tiegel eingewogen wurden. Bei 1070°C wurde eine Probe aus 0.207 g Praseodym, 0.783 g PrBr₃ und 0.010 g Kohlenstoff 37 Tage lang getempert und danach in Wasser abgeschreckt. Man erhielt Pr₅CBr₁₀ neben Pr₄CBr₅ mit einem jeweiligen Anteil von ca. 50%.

Pr₅CCl₁₀ konnte mit einer Ausbeute von ca. 90% neben Spuren von PrCl₃ und Pr₃CCl₃ erhalten werden. Dazu wurden 0.219 g Praseodym, 0.770 g PrCl₃ und 0.011 g Kohlenstoff bei 825°C für 33 Tage getempert. In beiden Fällen bilden sich schwarz-grüne, polyedrische Kristalle, die in Bruchstücken transparent grün erscheinen sich in feuchter Luft innerhalb von Sekunden zersetzen.

Ausgewählte Einkristalle wurden röntgenografisch charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.17 sowie in Tabelle A-3.42 bis A-3.47 im Anhang zusammengestellt. Sämtliche Ergebnisse der Strukturverfeinerung der gemischten Phase Pr₁₅C₃Cl_{4.5}Br_{25.5} befinden sich im Anhang in Tabelle A-3.48 bis A-3.51.

Da die Kristalle als systematische Zwillinge auftreten, konnte für das mit Silber-Strahlung untersuchte Bromid nur eine semi-empirische Absorptionskorrektur durchgeführt werden.

Sämtliche gemessenen Kristalle treten unabhängig von den enthaltenen Halogenen als systematische Ebenen-Zwillinge in der azentrischen Raumgruppe *P*3 auf. Die Pseudo-Spiegelebene liegt senkrecht zur *c*-Achse, so dass die Tetraeder in beiden Orientierungen auftreten. Der Zwillingsanteil beträgt je nach gemessenem Kristall zwischen 15 und 36%.

Die Kristallstruktur von Pr₅CCl₁₀ wurde anhand von Einkristalldaten bestimmt und enthält einzelne Kohlenstoff-Atome, die von Praseodym-Atomen umgeben sind. Diese bilden isolierte Tetraeder aus, welche jeweils aus zwei kristallografisch unterschiedlichen Praseodym-Atomlagen bestehen. Die Spitzen liegen auf einer dreizähligen Achse, somit in 0 0 *z*, 1/3 2/3 *z* und 2/3 1/3 *z*, je ein Praseodym-Atom in allgemeiner Lage in der Basisfläche (Abbildung 3.68).

Tabelle 3.17: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Pr_5CCl_{10} und Pr_5CBr_{10}

Summenformel	Pr_5CCl_{10}	Pr_5CBr_{10}
Molmasse	1071.1 g/mol	1515.7 g/mol
Farbe, Form	schwarz-grün, Fragment	schwarz-grün, Fragment
Temperatur	293(2) K	293(2) K
Wellenlänge	0.56086 Å (AgK α)	0.71073 Å (MoK α)
Kristallsystem	trigonal	trigonal
Raumgruppe	$P3$	$P3$
Zelldimensionen	$a = 14.020(2)$ Å, $c = 7.321(1)$ Å	$a = 14.633(1)$ Å, $c = 7.673(1)$ Å
Zellvolumen	1246.2(2) Å ³	1422.69(10) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	3	3
Berechnete Dichte	4.28 g/cm ³	5.307 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	8.405 mm ⁻¹	33.636 mm ⁻¹
$F(000)$	1413	1953
Kristallgröße (in mm)	0.22 × 0.10 × 0.08	0.20 × 0.18 × 0.13
Diffraktometer	IPDS I (Stoe, Darmstadt)	IPDS II (Stoe, Darmstadt)
Gemessener ϑ -Bereich	2.20° ≤ ϑ ≤ 20.83°	2.65° ≤ ϑ ≤ 32.40°
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17, -17 ≤ k ≤ 17, -9 ≤ l ≤ 9	-21 ≤ h ≤ 21, -21 ≤ k ≤ 21, -11 ≤ l ≤ 11
Anzahl d. gemessenen Reflexe / unabhängig	12008 / 3517	17260 / 6522
Absorptionskorrektur	keine	semi-empirisch
Max., min. Transmission		0.0893, 0.0312
Strukturlösung	Direkte Methoden	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix-Least-Squares für F^2	Vollmatrix-Least-Squares für F^2
Daten / Parameter	3359 / 146	5829 / 143
BASF	0.1736	0.3636
Goodness-of-Fit für F^2	1.020	1.059
R -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0241$, $wR2 = 0.0569$	$R1 = 0.0666$, $wR2 = 0.1465$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0252$, $wR2 = 0.0574$	$R1 = 0.0700$, $wR2 = 0.1488$
Größtes Maximum / Minimum	1.09 / -0.61 e·Å ⁻³	1.96 / -2.30 e·Å ⁻³

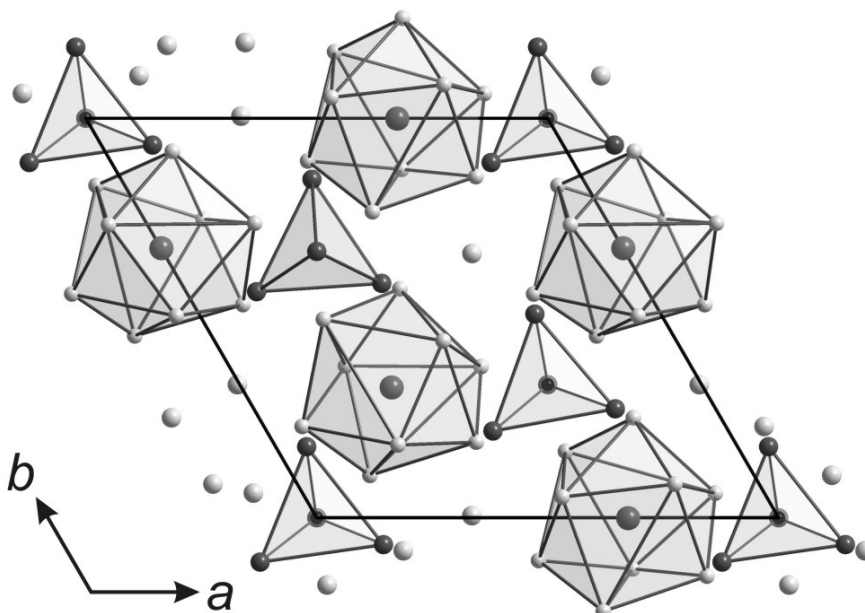


Abbildung 3.68: Projektion der Kristallstruktur von Pr_5CCl_{10} längs [001]

Pro Elementarzelle existieren drei verschiedene Tetraeder, die sich in ihrer Ausrichtung unterscheiden. So zeigen die Spitzen zweier Tetraeder in Richtung $[00-1]$, wohingegen die des dritten um 180° gedreht in Richtung $[001]$ deutet (Abbildung 3.69). Erstere liegen in z nicht auf gleicher Höhe, sondern sind um etwa ein Zehntel der c -Gitterkonstante (ca. 0.72 \AA) verschoben. Betrachtet man nun die Struktur mit Blick auf die (101) -Ebene, so befinden sich die Basisflächen der ersten beiden Tetraeder annähernd auf gleicher Höhe. In dieser Blickrichtung werden die Atome in den Tetraederspitzen teilweise von den zusätzlichen, isolierten Praseodym-Atomen verdeckt.

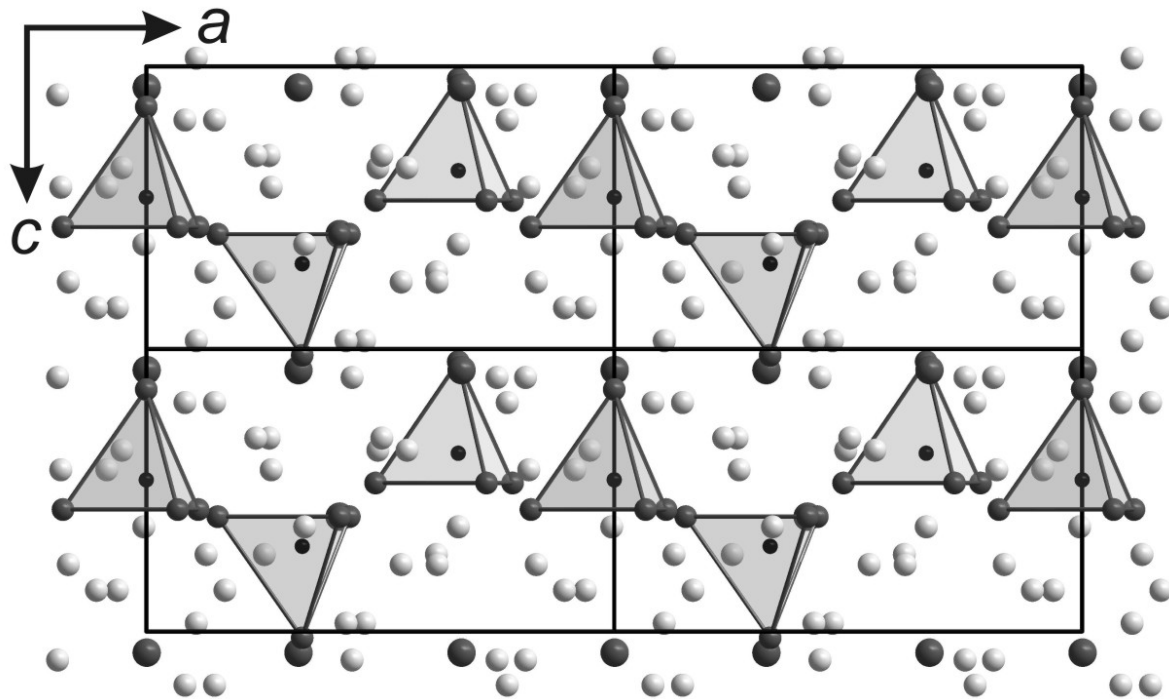


Abbildung 3.69: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Pr}_5\text{CCl}_{10}$ längs $[010]$

Diese stellen die siebte Praseodym-Atomlage dar und besetzen eine allgemeine Lage. Sie sind koordiniert von neun unterschiedlichen X -Atomen, die ein konvexes Polyeder aus ungleichseitigen Dreiecksflächen bilden (Abbildung 3.70). Sämtliche Halogenatome des Polyeders koordinieren zudem mindestens ein weiteres Praseodym-Atom eines Tetraeders. Lediglich ein Chlor-Atom gehört nicht zum Koordinationspolyeder, sondern befindet sich in der Lücke zwischen den Tetraedern und ist ausschließlich mit deren Basisatomen verknüpft. Es ist zudem das einzige Halogenatom, das drei Cluster miteinander verknüpft. Alle übrigen koordinieren lediglich einen Cluster und ein isoliertes Praseodym-Atom. Somit ergeben sich pro Elementarzelle sieben verschiedene Pr-Atomlagen, zehn Cl-Atomlagen sowie drei C-Atomlagen, die sich innerhalb der Tetraeder befinden.

Im Falle des Chlorids liegen die beobachteten Pr-Pr-Abstände innerhalb eines Tetraeders im eng begrenzten Bereich von 3.775 bis 3.825 \AA , wobei die kürzeren innerhalb der Basisfläche und die längeren zur Spitze entlang der dreizähligen Achse auftreten. Die Anionen bilden keine dichteste

Kugelpackung, und zwischen Praseodym- und Chlor-Atomen beträgt der Abstand zwischen 2.790 und 3.243 Å. Innerhalb des Koordinationspolyeders um das isolierte Praseodym-Atom herum treten noch zwei längere Abstände mit 3.42 bzw. 3.60 Å auf, die als direkte Koordination betrachtet werden. Die Pr-C-Abstände variieren nur geringfügig zwischen 2.31 und 2.37 Å, wobei die kürzeren Abstände zu den Basisatomen gerichtet sind.

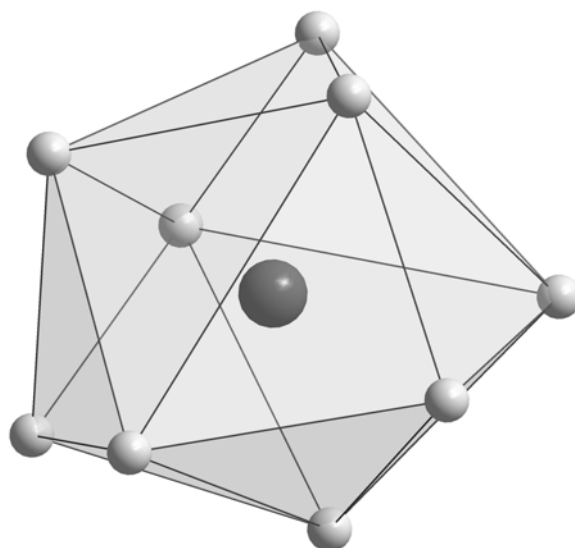


Abbildung 3.70: Koordinationspolyeder um das isolierte Praseodym-Atom aus neun Chlor-Atomen.

Im Falle der mit Chlor und Brom gemischtbesetzten Verbindung zeigt sich eine signifikante Segregation der Halogenpositionen. Von den zehn Halogenpositionen kann die Hälfte als Splitposition mit beiden Halogenen beschrieben werden, wobei die Besetzung zwischen 14 und 91% Bromanteil variiert, die andere Hälfte ist ausschließlich mit Brom besetzt (vgl. Tabelle A-3.49). Bei freier Verfeinerung der Besetzungsfaktoren ergibt sich ein Atomverhältnis Cl:Br = 4.5:25.5, das einem leicht erhöhten Bromanteil gegenüber der Einwaage der Edukte von 6:24 entspricht.

Die in Abbildung 3.71 dargestellte Struktur zeigt eindeutig anisotrope Auslenkungen für die meisten Cl/Br-gemischten Positionen, während sowohl die Praseodym- als auch die ausschließlich von Brom besetzten Positionen isotropes Verhalten zeigen. Dabei besitzen sämtliche Brom-Atome und das isolierte Praseodym-Atom auffallend große Schwingungsellipsoide.

Bei der Verfeinerung der Struktur in *P3* wurde die unabhängige Verschiebung von Chlor und Brom in den Halogen-Positionen schrittweise für jede einzelne Position freigegeben, wobei die Splitpositionen mit äquivalenten anisotropen Auslenkungsparametern (EADP) gekoppelt werden mussten.

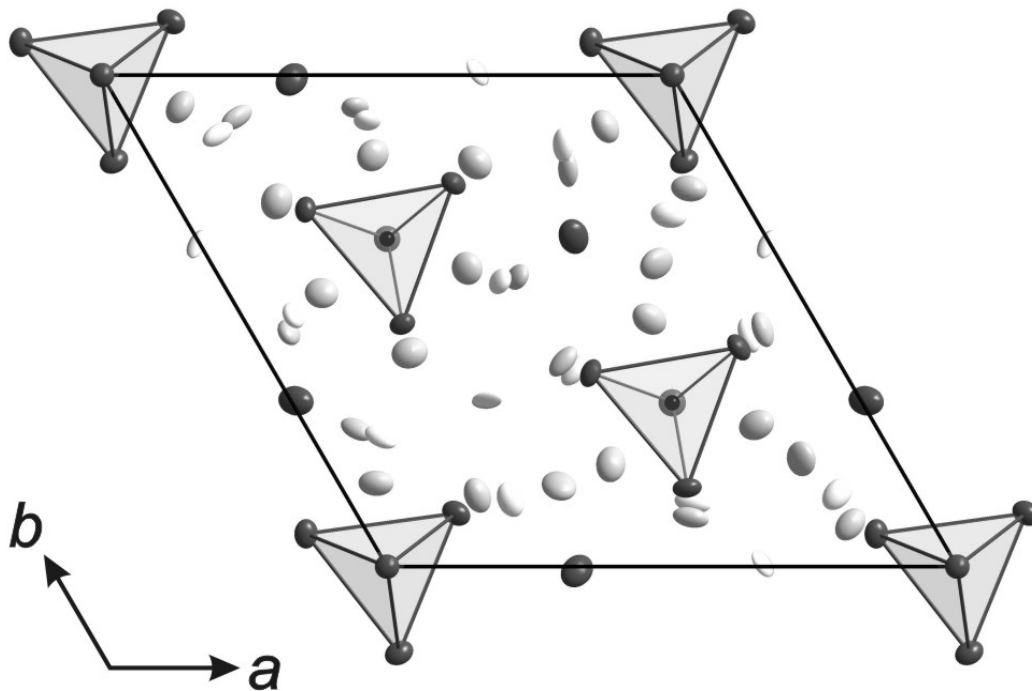


Abbildung 3.71: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Pr}_5\text{C}(\text{Cl},\text{Br})_{10}$ entlang $[001]$ (Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; weiß = Cl, hellgrau = Br)

Der Datensatz wurde mit empirischen Methoden mittels des Programms *SHXABS* aus dem *PLATON*-Programmpaket [83] über die Differenz von I_{obs} und I_{calc} absorptionskorrigiert, wodurch außer einer bedeutenden Verbesserung der R -Werte auch durch die leichte Verschiebung von Atompositionen eine Korrektur der Abstandswerte erreicht wurde. Die Chlor- und Brom-Atome in den Positionen Hal5 und Hal6 liegen relativ weit auseinander, 0.99 bzw. 0.83 Å, im Gegensatz zu Hal4 (0.42 Å), Hal7 (0.45 Å) und Hal8 (0.36 Å). In Abhängigkeit vom Besetzungsverhältnis Cl/Br variieren die Bindungslängen signifikant.

Mit steigendem Brom-Gehalt der Splitpositionen werden die Bindungen sowohl der Brom- als auch der Chlor-Atome zu den Praseodym-Atomen länger. So besitzt die nur zu ca. 14% mit Brom besetzte Position Hal8 von allen gemischt besetzten Positionen die kürzesten Abstände zu den umgebenden Praseodym-Atomen. In den meisten Fällen befinden sich die Chlor-Atome zudem im Mittel näher an den Praseodym-Atomen.

Abbildung 3.72 zeigt die fünf verschiedenen Halogensplitpositionen und deren Lage gegenüber den umgebenden Praseodym-Atomen unter Angabe des jeweiligen Atomabstands. Bei der Analyse der Halogen-Metall-Abstände im Bindungslänge-Bindungstärke-Konzept [80] wird die wechselseitige Beeinflussung dieser Abstände als Funktion des Cl/Br-Verhältnisses deutlich. In der Tabelle A-3.49 im Anhang sind die berechneten Bindungsordnungssummen dargestellt, die der Valenz 1 für die Halogenatome nahekommen sollten [81]. Für die nur mit Brom besetzten Positionen findet man Werte nahe 1.0. Die Bindungsordnungssumme bei den gemischt besetzten Positionen stimmt in drei der fünf Fälle nur für die Mehrheitskomponente weitgehend mit der

erwarteten Valenz überein, während die Minderheit sowohl größere als auch kleinere Werte aufweist. Offensichtlich wird die Größe der Koordinationsfigur an der Mehrheitskomponente justiert. So ist beispielsweise für die Position Hal7 die Koordinierung des 79%igen Brom-Anteils durch Praseodym-Atome perfekt ($v_{\text{Br}7} = 1.03$), dagegen für die Chlor-Atome zu weit ($v_{\text{Cl}7} = 0.85$). Für die Position Hal8 ist die Umgebung der zu 86% besetzten Chlor-Lage nicht optimal und etwas zu weit, für das zugehörige Brom-Atom jedoch deutlich zu eng ($v_{\text{Cl}8} = 0.84$; $v_{\text{Br}8} = 1.48$).

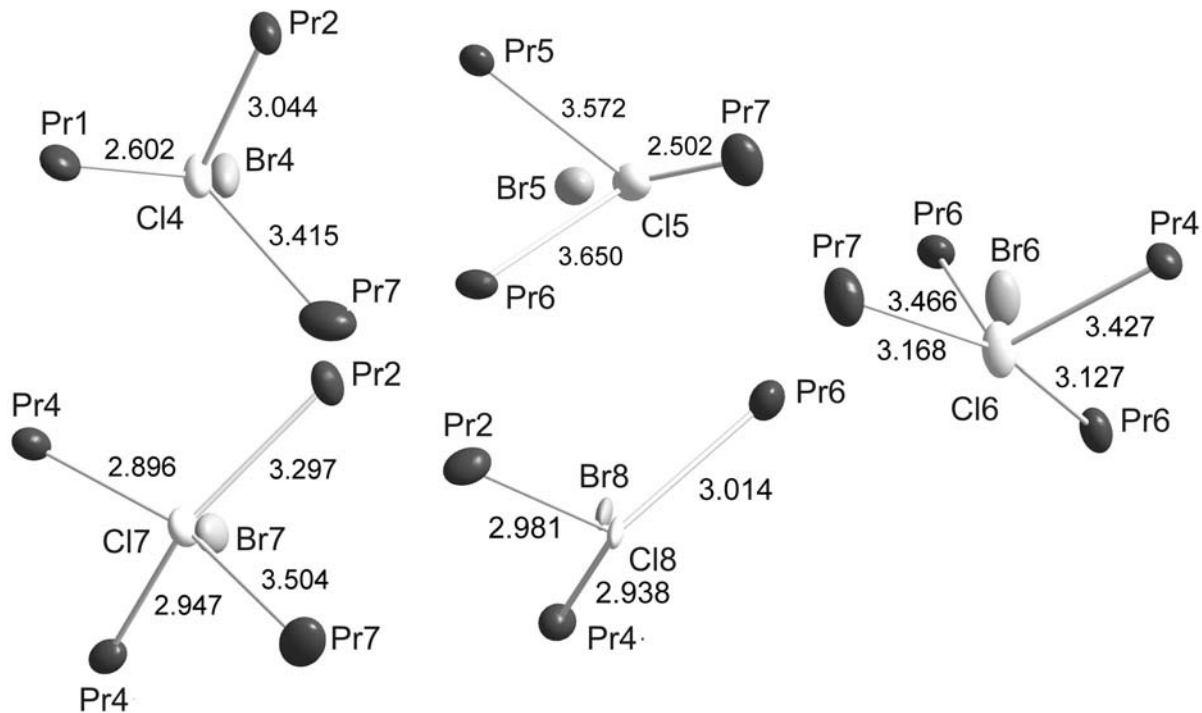


Abbildung 3.72: Halogensplitpositionen in Pr-Umgebung mit Angabe der Abstände in Å

Die elektronenmikroskopische Untersuchung größerer Kristallite eines Ansatzes mit der Nominalzusammensetzung $\text{Pr}_5\text{CCl}_{10}$ zur Untersuchung auf Fremdphasen und zur Identifizierung möglicher Zwillingsindividuen bestätigt nicht nur, dass die Zielverbindung als Hauptprodukt, sondern (nahezu) phasenrein enthalten ist, da während der gesamten Untersuchung kein Kristall einer anderen Phase gefunden wurde. Das Strukturmodell der neuen Phase konnte ebenfalls verifiziert werden; EDX-Analysen ergaben nur eine geringe Streuung des mittleren Pr-Cl-Atomverhältnisses von 33.11(15):66.89(15) in perfekter Übereinstimmung mit der berechneten Relation von 33.33:66.67.

Obwohl sich die Verbindung als nur mäßig strahlempfindlich erwies, wurde die gesamte Untersuchung unter „low-dose“-Bedingungen durchgeführt, um die bei ähnlichen Verbindungen auftretenden Strahlenschäden zu vermeiden.

Abbildung 3.73 zeigt die Präzessionsaufnahmen (links) längs zweier Hauptachsen sowie längs zweier Diagonalen im Vergleich zur Simulation (rechts), berechnet auf der Basis des durch Röntgenmethoden erhaltenen Strukturmodells.

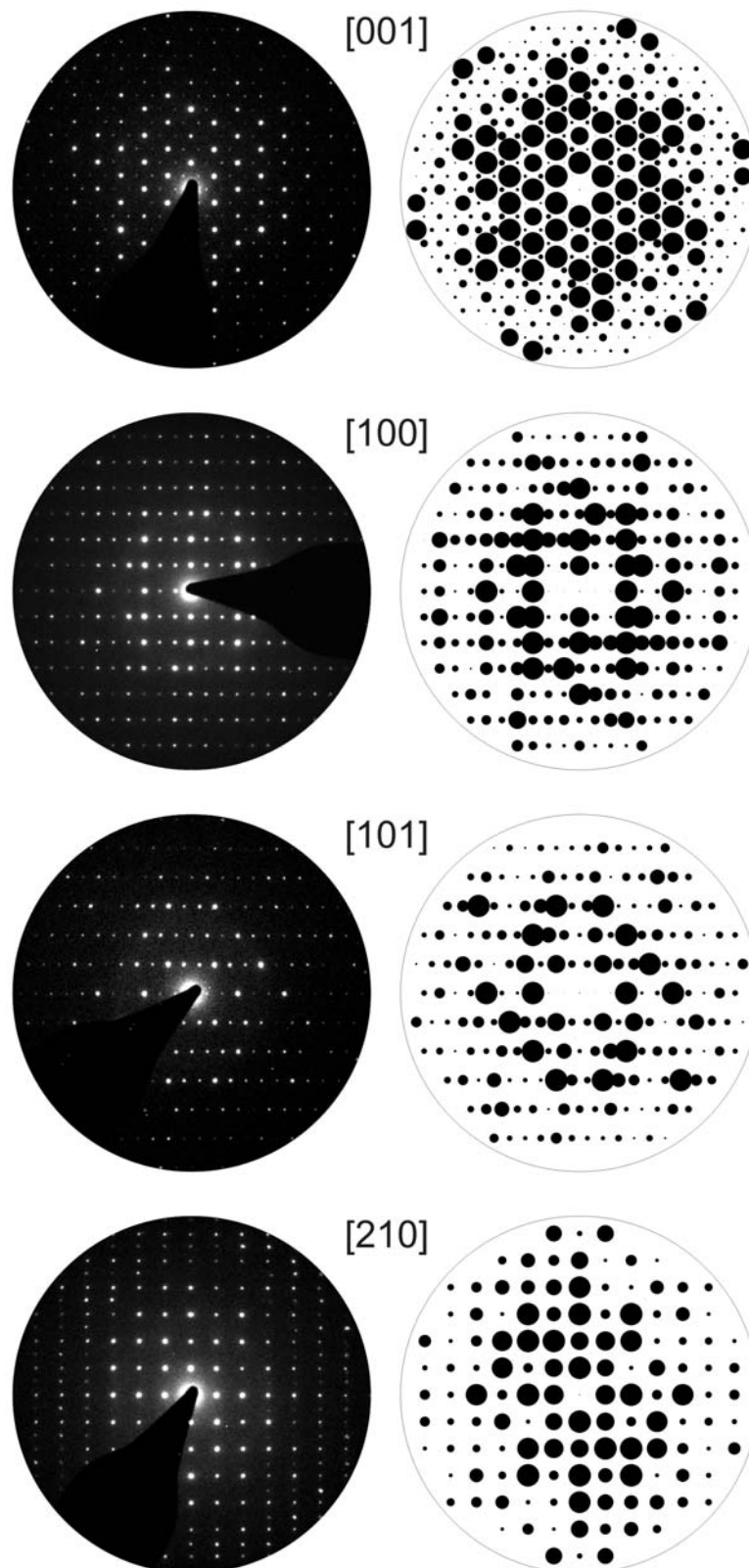


Abbildung 3.73: Experimentelle PED-Aufnahmen (links) im Vergleich zu den simulierten (rechts) für [001], [100], [101] und [210].

Die beobachteten Intensitäten werden hervorragend in der Simulation reproduziert. So sind z.B. in der $(0kl)$ -Ebene die intensivsten Reflexe in zwei vertikalen Reihen angeordnet, wobei die verschiedenen starken Reflexe dazwischen ebenfalls sehr gut mit der Simulation übereinstimmen. Auch für die übrigen drei Zonenachsenorientierungen findet man eine ähnliche Übereinstimmung. Im Beugungsbild entlang $[001]$ ist die trigonale Symmetrie erkennbar. In den übrigen Richtungen sind außer Inversionssymmetrie keine weiteren Symmetrieeigenschaften vorhanden, was mit der gefundenen Raumgruppe $P3$ übereinstimmt.

Es waren Hochauflösungsaufnahmen entlang mehrerer trigonaler Raumrichtungen möglich, dazu zählen die beiden Hauptachsen sowie zwei Flächendiagonalen. In Abbildung 3.74 sind die HRTEM-Aufnahmen längs $[100]$ mit eingeblendeter Simulation für drei Fokuswerte sowie ein Vergleich der berechneten Potentialverteilung mit der Hochauflösungssimulation im Scherzer-Fokus bei $\Delta f = -60$ nm gezeigt. Im Potential zeigen sich besonders hohe Beträge als dunkle Kontraste, die den Schweratomen entsprechen. Diese repräsentieren somit die Lage der Tetraeder, die als Konturen eingezeichnet sind, sowie die isolierten Praseodym-Atome an den Stellen besonders hohen Potentials, die schwarz eingekreist sind. Die grauen Partien entsprechen leichteren, und damit den Chlor-Atomen, während die Bereiche geringen Potentials die Lücken zwischen den Tetraedern darstellen. In der simulierten Hochauflösung auf der rechten Seite erkennt man ebenfalls runde, dunkle Bereiche, die den Schweratomen zugeordnet werden können und helle Areale entsprechend niedriger Elektronendichte. Auch hier können die Tetraeder samt zusätzlichen Atomen eingezeichnet werden.

Beim Vergleich der Simulationen mit den experimentellen Bildern findet man für alle drei Fokuswerte eine sehr gute Übereinstimmung der Kontrastverteilung. Der Fokuswert von $\Delta f = -30$ nm im mittleren Bild zeigt nahezu dieselbe Kontrastverteilung wie der Scherzer-Fokus, d.h. an den dunklen Stellen besitzt das Potential besonders hohe Werte. Diese können reihenweise in annähernd dreieckige bzw. kreisförmige Formen differenziert werden. Erstere repräsentieren die Praseodym-Atome an den Ecken der Tetraeder, letztere eines in der Spitze nebst einem isolierten Praseodym-Atom. Die sie umgebenden Lücken zeigen sich als helle Bereiche in diesem Bild. Der nur um 10 nm entfernte Fokuswert darüber ($\Delta f = -20$ nm) zeigt auf den ersten Blick deutliche Unterschiede, wobei sich die Kontrastverteilung kaum geändert hat, sondern lediglich im Ganzen dunkler geworden ist und damit die hellen Punkte, also Stellen besonders niedrigen Potentials, besonders deutlich hervortreten. Bei $\Delta f = -90$ nm (unten) sind die Kontrastverhältnisse gegenüber dem Bild darüber nahezu invertiert, d.h. die weißen Punkte geben die Lage der Schweratome wieder. Diese sind teilweise ein wenig diagonal elongiert und zeigen somit die Position der beiden Praseodym-Atome präziser an. Die waagrechten Reihen der Schweratome sind bei dieser Darstellung am besten erkennbar.

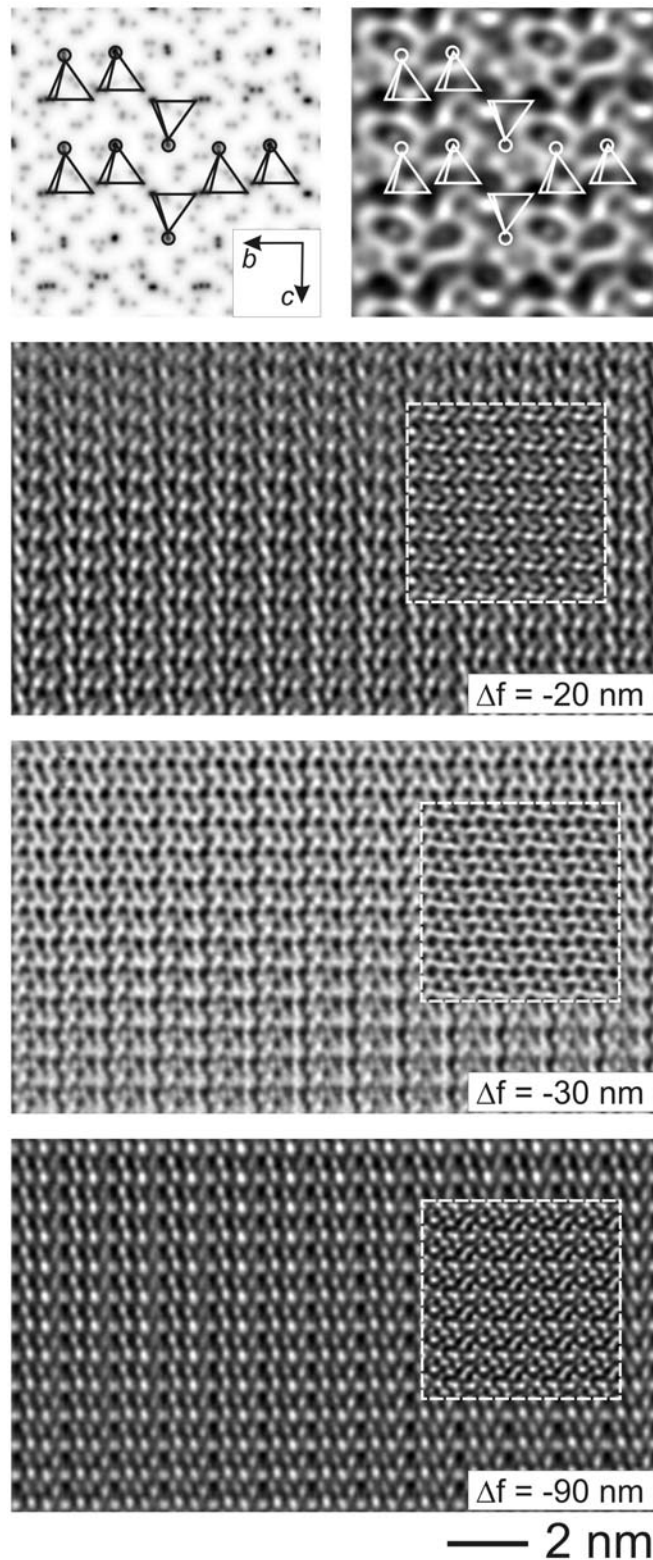


Abbildung 3.74: Ganz oben: Projiziertes Potential (links) und simulierte Hocharflösung (rechts, $\Delta f = -60 \text{ nm}$, $t = 4.2 \text{ nm}$) längs $[100]$. Experimentelle Abbildungen mit eingefügten Simulationen (oben: $\Delta f = -20 \text{ nm}$, unten: $\Delta f = -30 \text{ nm}$, ganz unten $\Delta f = -90 \text{ nm}$, jeweils $t = 4.2 \text{ nm}$).

Der Struktur-Potential-Vergleich längs $[001]$ in Abbildung 3.75 oben links zeigt die vorhandene trigonale Symmetrie, d.h. man schaut entlang der dreizähligen Achse auf die Spitzen der Tetraeder, die durch Verbinden der dunklen Punkte eingezeichnet wurden. Ebenfalls zu erkennen

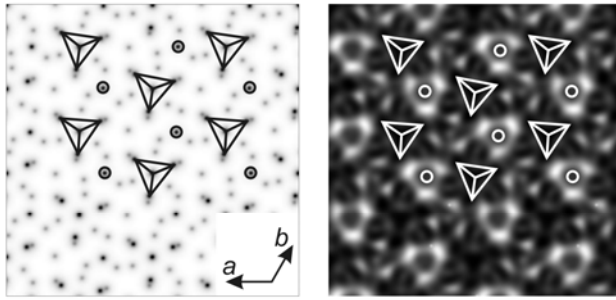
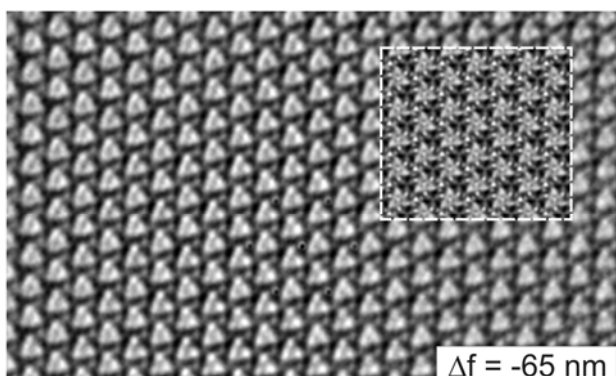
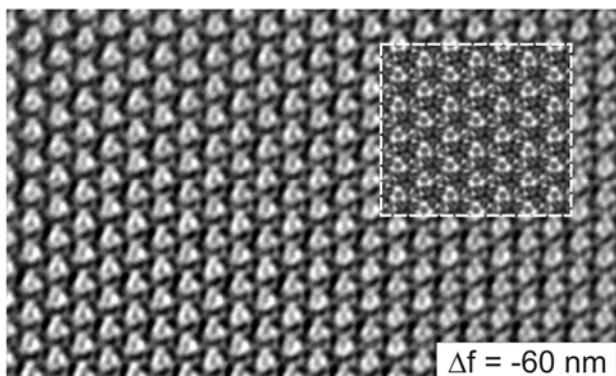
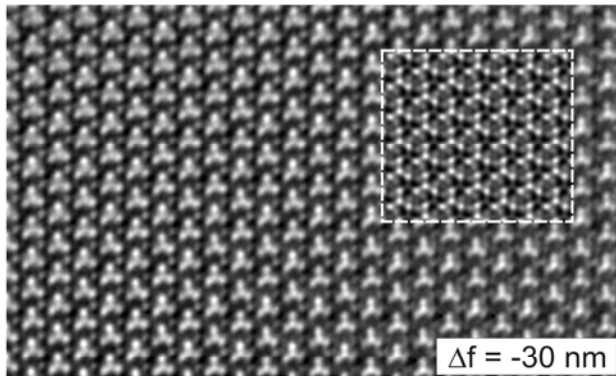
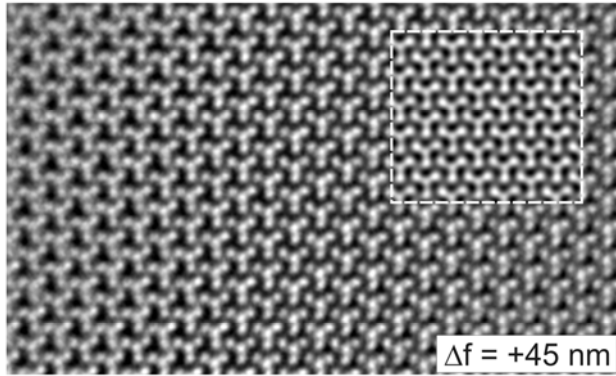


Abbildung 3.75: Ganz oben: Projiziertes Potential (links) und simulierte Hochauflösung (rechts, $\Delta f = -60$ nm, $t = 4.4$ nm) längs [001]. Experimentelle Abbildungen mit eingefügten Simulationen (oben: $\Delta f = 45$ nm, Mitte: $\Delta f = -30$ nm, unten: $\Delta f = -60$ nm, ganz unten $\Delta f = -65$ nm, jeweils $t = 4.4$ nm).



— 2 nm

sind die durch Kreise markierten isolierten Praseodym-Atome. Im Scherzer-Fokus ($\Delta f = -60$ nm) der simulierten Hochauflösung auf der rechten Seite ist die Kontrastverteilung ähnlich, so dass die Praseodym-Atome den dunkelsten Stellen zugeordnet und die Tetraeder direkt eingezeichnet werden können. Oberhalb der Tetraederkanten befinden sich je zwei Chlor-Atome (vgl. Potential), die sich ebenfalls als dunkler Bereich äußern. Zusätzlich treten in der Mitte dreier Tetraeder die isolierten Praseodym-Atome als hell umrahmte Kontraste auf.

Exakt im Scherzer-Fokus konnte auch ein experimentelles Bild erhalten werden, welches ebenfalls die beschriebenen Formen zeigt, allerdings nicht in so klarer Differenzierung und mit weniger intensiven dunklen Kontrasten als in der (eingebetteten) Simulation. Auch bei den drei übrigen Werten der Defokusserie können bei Kenntnis der Struktur die Tetraeder zugeordnet werden. So tritt bei der im Unterfokus und folglich mit weniger Detailschärfe aufgenommenen HRTEM-Aufnahme bei $\Delta f = 45$ nm eine partielle Inversion des Kontrastes auf. Während die dunklen Bereiche annähernd niedrigem Potential entsprechen, korrelieren die hellen Kontraste mit den Halogenatomen, und die Praseodym-Atome finden sich in den diffus grauen Bereichen.

Bei $\Delta f = -30$ nm ist die Zuordnung eindeutig. Helle Kontraste korrelieren mit Schweratomen, wobei die hellen Partien auf den jeweiligen dreizähligen Achsen den isolierten Praseodym-Atomen zugeordnet werden können. Umgekehrt stellen dunkle Bereiche geringe Elektronendichte dar. Im Focus $\Delta f = -65$ nm erhält man ein ähnliches Bild wie im Scherzer-Fokus, welches ebenfalls helle Dreiecke mit angedeuteten punktförmigen Kontrasten über den Kanten zeigt. Die Kontrastverteilung entspricht der bei $\Delta f = -60$ nm.

Als dritte Blickrichtung konnte eine Defokusserie entlang [011] aufgenommen werden (Abbildung 3.76). Um die Kontraste zuordnen zu können, erfolgt wiederum der Vergleich des berechneten Potentials mit der simulierten Hochauflösung im Scherzer-Fokus. Diese Zuordnung erscheint aufgrund der geneigten Lage der Tetraeder und der Verdeckung des isolierten Metallatoms etwas schwieriger, da nicht alle dunklen Kontraste in beiden Darstellungen Schweratomen entsprechen. Im ersten Fokus bei $\Delta f = 15$ nm stellen die dunklen Kontraste die isolierten Praseodym-Atome dar, welche von einem Tetraeder umgeben werden. Die übrigen befinden sich zwischen diesen Reihen. Je heller die Bereiche erscheinen, desto geringer ist die Elektronendichte an dieser Stelle. Das Bild darunter, entsprechend $\Delta f = -35$ nm, stellt demgegenüber eine komplette Kontrastinversion dar, so dass die Atome an dunklen Stellen zu finden sind. Bereits bei $\Delta f = -70$ nm haben sich die Kontrastverhältnisse im Vergleich zum Scherzer-Fokus deutlich geändert, so dass nun die schwachen weißen Kontraste in den dunklen Bereichen isolierten Praseodym-Atomen entsprechen. Die übrigen hellen Punkte repräsentieren folglich die Ecken der Tetraeder.

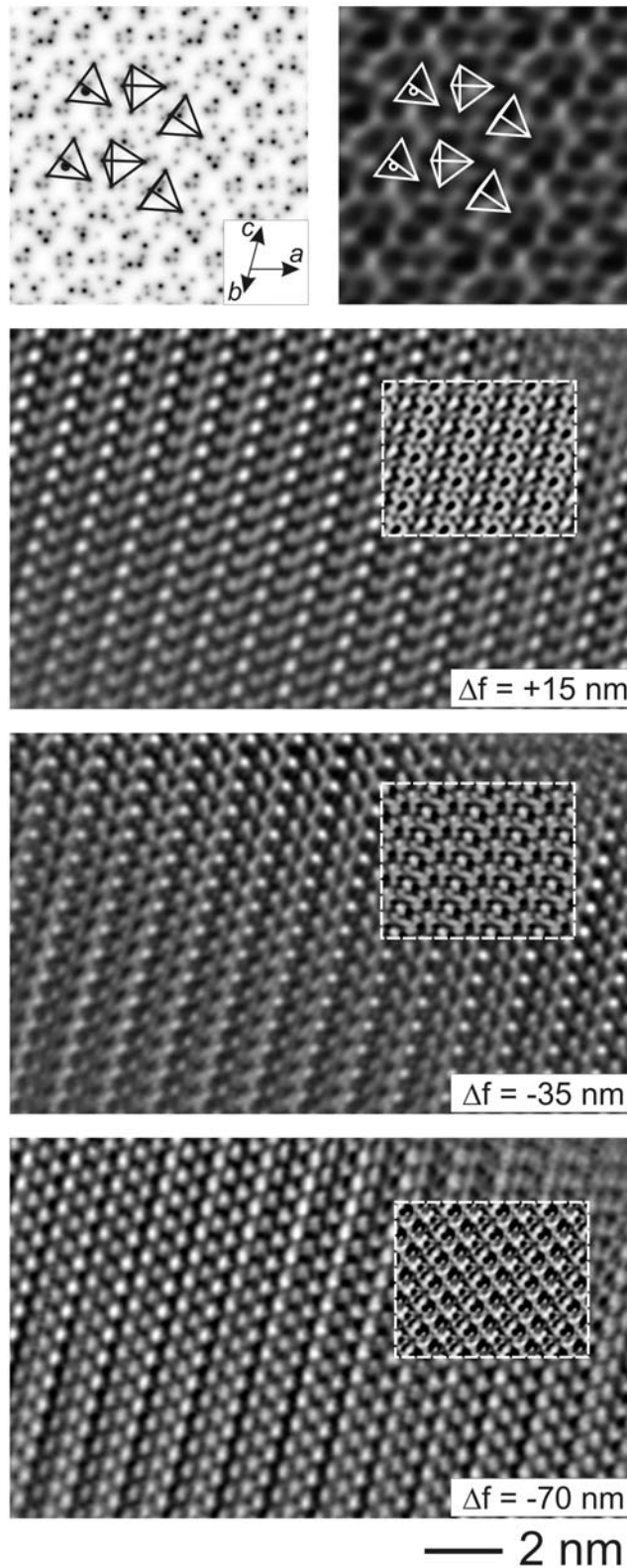


Abbildung 3.76: Ganz oben: Projiziertes Potential (links) und simulierte Hochauflösung (rechts, $\Delta f = -60 \text{ nm}$, $t = 4.7 \text{ nm}$) längs $[011]$. Experimentelle Abbildungen mit eingefügten Simulationen (oben: $\Delta f = 15 \text{ nm}$, unten: $\Delta f = -35 \text{ nm}$, ganz unten $\Delta f = -70 \text{ nm}$, jeweils $t = 4.7 \text{ nm}$).

Es konnte keine Verzwillingung im Bereich der Kohärenzlänge der Elektronenstrahlung gefunden werden, so dass die Zwillingsindividuen in größeren Domänen auftreten sollten.

An einer weiteren Probe, die als Hauptprodukt $\text{Pr}_5\text{CBr}_{10}$ enthielt, wurden ausschließlich PED-Aufnahmen angefertigt, um diese für die Elektronenkrystallographie zu verwenden und damit eine weitere Verifizierung des Strukturmodells zu generieren. Während die Untersuchung der Probe und die Bearbeitung der Beugungsbilder im Arbeitskreis erfolgten, wurde die Strukturlösung und -verfeinerung extern von Herrn Gemmi an der Universität Mailand durchgeführt. Mit Verweis auf die nicht eigenständig ausgeführte Tätigkeit sollen die Ergebnisse dennoch nicht vorenthalten werden. So konnten während der Untersuchung Diffraktogramme von sechs verschiedenen Richtungen aufgenommen werden, darunter die zwei Hauptpole sowie die Raumdiagonale. Deren Peakintensität wurde von Herrn Gemmi mittels des Programms *QED* ausgelesen und anschließend indiziert. Die Intensitäten wurden auf die Präzessionsgeometrie hin korrigiert. Dabei wird berücksichtigt, dass Reflexe in großer Entfernung vom Ursprung über einen kürzeren Zeitraum der Bragg-Bedingung genügen als jene in der Nähe. Mithilfe des Programms *Triple* (*CRISP*-Paket) wurden die Peaks verschiedener Zonenachsen durch Vergleich und Assimilierung der Intensitäten gemeinsamer Reflexe zusammengeführt. Mit dieser erweiterten Reflexdatei erfolgte die Strukturlösung durch Anwendung direkter Methoden mit dem Programm *SIR2008*. Dabei wurden als Annäherungen Reflexe mit kleinerer Periodizität als 1.2 \AA verworfen und die Intensitäten als Amplituden betrachtet.

Als Ergebnis erhielt man trotz vollständiger Unabhängigkeit der Methoden nahezu dasselbe Strukturmodell wie bei der Verfeinerung aus Röntgendaten. Außer einer Ursprungsverschiebung waren lediglich zwei Kohlenstoff-Atome längs der dreizähligen Achse verschoben.

Die Verfeinerung des eingesetzten Datensatzes, der lediglich 530 unabhängige Reflexe bei 48 Parametern enthielt, erfolgte mittels des *JANA*-Programms. Unter anderem aufgrund dieses mäßigen Daten-Parameter-Verhältnisses und der trotz PED-Technik geringfügig auftretenden dynamischen Streuung konnten für Elektronendaten übliche, jedoch verglichen mit Röntgenverfeinerungen inakzeptable *R*-Werte erhalten werden. Für sämtliche Daten ergab sich ein *R*₁-Wert von 34.2% bzw. ein *wR*₂ von 37.4% unter Einbeziehung der insgesamt 20 Atompositionen. Fehlerwerte in dieser Größenordnung sind durchaus üblich und liefern dabei dennoch die korrekte Struktur.

Bei der Betrachtung der ionischen Beschreibung der Summenformel $(\text{Pr}^{3+})_5(\text{Cl}^-)_{10}(\text{C}^{4-})$ fällt auf, dass die Elektronenbilanz nicht ausgeglichen, sondern ein Elektron pro Formeleinheit überschüssig ist. Die Kristalle sind (in Bruchstücken) jedoch grün und transparent, was (zumindest bei allen bisherigen Verbindungen in diesem System) eindeutig auf elektronenpräzises und damit nicht-leitendes Verhalten hindeutet. Es könnte sich somit um eine Ausnahme in diesem System handeln, wie es z.B. für das transparente, gelbe MoCl_2 der Fall ist.

Da isolierte Tetraeder vorliegen, existiert kein Ladungstransfer zwischen ihnen. Um dennoch andere Ursachen auszuschließen, wurden physikalische Messungen durchgeführt.

Zuerst wurde die elektrische Leitfähigkeit des Chlorids gemessen. Dazu wurden zwei ausgewählte Kristalle mit mehr als einem Millimeter Kantenlänge mit Goldelektroden kontaktiert. Ein Kristall wurde nach der Vierpunktmethode mit linearer Anordnung der Kontakte untersucht, der andere mittels der van-der-Pauw-Methode.

Die Ergebnisse beider Messungen stimmen überein und ergeben einen nahezu konstanten Verlauf des mittleren Widerstands im gesamten Temperaturbereich von $4 \leq T \leq 300$ K mit Werten um $8 \cdot 10^7 (\pm 3) \Omega$. Somit besitzt die Verbindung elektrisch isolierende Eigenschaften, was im Einklang mit der Transparenz der grünen Kristalle steht.

Gegen eine Verunreinigung bzw. den Einbau anderer Elemente als der drei eingewogenen spricht die Ausbeute der Synthesen, denn die Verbindung kann phasenrein hergestellt werden, was Fremdelemente ausschließt. Zudem wurden an einzelnen Kristalliten der Probe EDX-Analysen durchgeführt, deren Ergebnisse hervorragend mit den berechneten übereinstimmen, wie oben beschrieben wurde. Auch die Messungen an größeren Kristallen im Rasterelektronenmikroskop ergeben mit 30.8:69.2 Werte, die innerhalb der Standardabweichung von ± 3.2 den berechneten entsprechen. Zudem ergab eine doppelte Elementaranalyse an ausgewählten Kristallen ein gemittelt Atomprozentverhältnis Pr:Cl:C von 62.2:31.8:5.9, was insbesondere den korrekten Gehalt an Kohlenstoff belegt. Es kann also als gesichert gelten, dass ausschließlich die verwendeten Elemente in der Struktur im beschriebenen Verhältnis vorliegen.

Ein weiterer Teil der Probe (96 mg) wurde für die Messung der magnetischen Suszeptibilität von $\text{Pr}_5\text{CCl}_{10}$ (für $\text{PrC}_{0.2}\text{Cl}_2$) verwendet. Diese erfolgte für vier verschiedene Felder (0.01 T, 0.1 T, 1 T und 7 T). Abbildung 3.77 zeigt den Verlauf der reziproken Suszeptibilität gegen die Temperatur nach Extrapolation $1/B \rightarrow 0$ (Honda-Owen). Im Bereich oberhalb von 100 K gilt das Curie-Weiss-Gesetz mit negativer paramagnetischer Curie-Temperatur von -19 K mit Hinweis auf eine schwache antiferromagnetische Austauschwechselwirkung. Für das effektive magnetische Moment $\mu_{\text{eff}} = 3.47 \mu_{\text{B}}$ findet sich eine gute Übereinstimmung mit dem Moment eines freien Pr^{3+} mit der Konfiguration $4f^2$ und dem Grundzustand $^3\text{H}_4$ ($3.58 \mu_{\text{B}}$). Diese korrekte Feststellung ist nicht ganz vollständig und aussagekräftig, denn man kann mit diesem Ergebnis nicht zwischen zwei- und dreiwertigem Praseodym differenzieren. Ein Pr^{2+} besäße dieselbe elektronische Konfiguration wie ein Nd^{3+} , welches ein effektives magnetisches Moment $\mu_{\text{eff}} = 3.62 \mu_{\text{B}}$ aufweist. Somit ist es unmöglich, anhand der magnetischen Eigenschaften zwischen den beiden Valenzen zu unterscheiden. Allerdings ist bisher keine Clusterverbindung mit Pr^{2+} -Ionen bekannt.

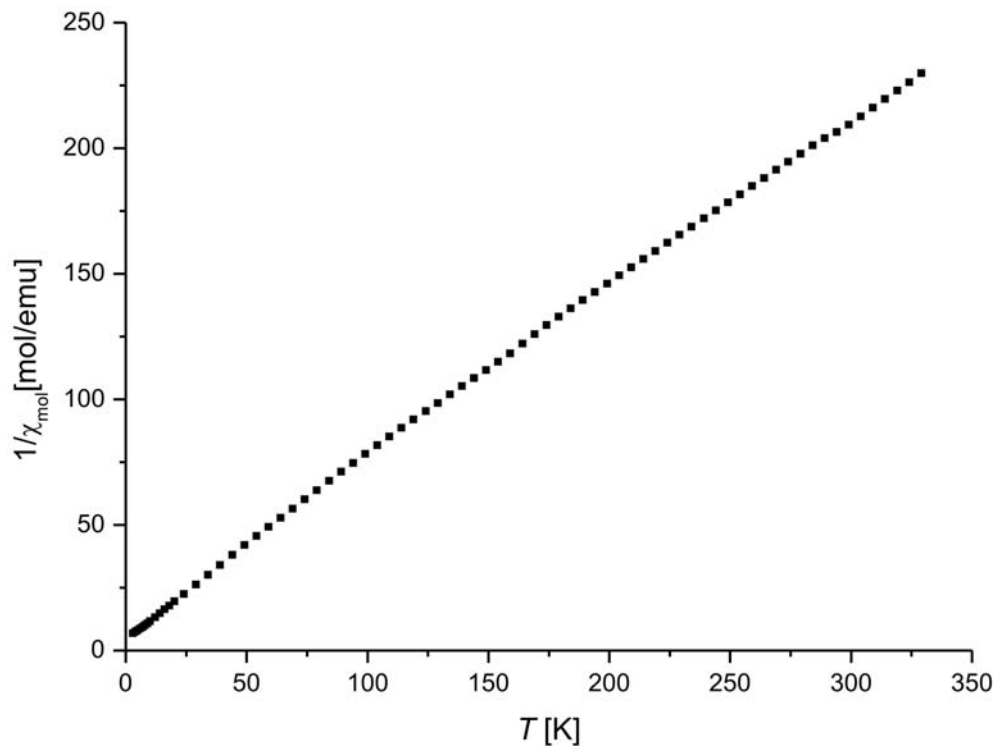


Abbildung 3.77: Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von $\text{Pr}_5\text{CCl}_{10}$

Mit den isotypen Verbindungen $\text{Pr}_5\text{CX}_{10}$ wurde eine interessante neue Struktur mit diskreten Tetraedern und isolierten Praseodym-Atomen gefunden. Sämtliche Kristalle treten in der azentrischen Raumgruppe als Ebenen-Zwillinge auf. Bezüglich der elektronischen Bilanz handelt es sich um das erste Beispiel in diesem System, bei dem eine farbige Verbindung Überschusselektronen enthält. Es ist bei anderen Clusterverbindungen der d-Metalle nicht ungewöhnlich, dass sie, trotz einer großen Zahl an Exzesselektronen, aufgrund der vollständigen Umhüllung elektrisch isolierendes Verhalten zeigen.

3.2.5. $\text{Pr}_8\text{C}_2(\text{Cl},\text{Br})_{14}$

Wie im vorletzten Kapitel angekündigt konnten insgesamt drei neue Verbindungen synthetisiert werden, deren Strukturen isolierte Tetraeder enthalten. Bei der dritten handelt es schließlich um $\text{Pr}_8\text{C}_2(\text{Cl},\text{Br})_{14}$, eine Verbindung, die bisher ausschließlich als Mischkristall gefunden wurde und möglicherweise auch nur in der Elementkombination beider Halogene existieren kann. Es bestehen Schwierigkeiten bezüglich der Reproduzierbarkeit bzw. der Kristallqualität. So konnten bislang erst einer Synthese wenige Kristalle entnommen werden, die für eine strukturelle Untersuchung geeignet waren, allerdings mit nicht zufriedenstellenden R -Werten. Zahlreiche Versuche, die Verbindung rein herzustellen, ergaben schwarze „Schmelzkuchen“, die in transparent-grünes Pulver zerstoßen werden können. Selten auftretende Kristallite sind entweder polykristalline Konglomerate, die gleich zerfallen, oder von sehr schlechter Qualität bzw. amorph, was bereits anhand der Guinier-Aufnahme des Pulverquerschnitts zu erkennen ist.

Der Ansatz, dem auch der vermessene Einkristall entnommen wurde, war aus Praseodym-Metallstücken, PrCl_3 , PrBr_3 und Graphit im molaren Verhältnis 4:1:4:3 auf $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_2\text{Br}_8$ eingewogen und wurde bei 810°C für 46 Tage getempert. Man erhielt eine heterogene Mischung, die aus goldenen, weichen Nadeln und schwarzen Polyedern bestand, welche entweder pulvrig oder mit grüner Farbe zerfielen. Während es sich bei den Nadeln um $\text{Pr}_4(\text{C}_x)(\text{Cl},\text{Br})_5$ als Nebenprodukt handelt, konnte zumindest ein Teil der transparent-grünen Kristalle als die neue Phase identifiziert werden. Über die Ausbeute kann keine genaue Aussage getroffen werden. Es wurden einige Einkristalle mittels Präzessionstechnik auf Ihre Qualität hin überprüft und der „beste“ für die Messung auf dem Einkristalldiffraktometer verwendet. Die Ergebnisse der Messung sind in Tabelle 3.18 dargestellt, die ausführlichen Parameter finden sich im Anhang (Tabelle A-3.52, A-3.53 und A-3.54).

Da die Ursache bereits im schlechten Datensatz begründet liegt, wie man an dem mit 21% für ein triklin System sehr hohen $R(\text{intern})$ -Wert erkennt, wurde versucht, die Verbindung in besserer Qualität zu reproduzieren. In einer Versuchsreihe wurde die Temperatur um 800°C herum in Schritten von 20°C variiert, wobei die Einwaage im Verhältnis 20:7:21:12 erfolgte, d.h. im Br:Cl-Verhältnis von 3:1. Dabei konnten keine Einkristalle erhalten werden, lediglich Pulver mit geringer Röntgenintensität. Versuche, die Verbindung mit nur einem der beiden Halogene herzustellen, führten zu anderen bereits bekannten Verbindungen. Im Falle des reinen Chlorids bildete sich in diesem Temperaturbereich ausschließlich $\text{Pr}_5\text{CCl}_{10}$, bei Ansätzen mit Bromid die aus Oktaedern aufgebaute Clusterverbindung $\text{Pr}_6(\text{C}_2)\text{Br}_{10}$. Auch der Wechsel des Seltenerdmetalls zu Yttrium bei vergleichbaren Temperaturen brachte keinen Erfolg, da keine farbigen Kristalle entstanden, die Tetraeder-basierte Strukturen andeuten würden, sondern hauptsächlich schwarzes $\text{Y}_2\text{X}_2\text{C}$.

Tabelle 3.18: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $\text{Pr}_8\text{C}_2(\text{Cl},\text{Br})_{14}$

Summenformel	$\text{Pr}_8\text{C}_2(\text{Cl},\text{Br})_{14}$
Molmasse	2181.12 g/mol
Farbe, Form	grün, Polyeder
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P-1$
Zelldimensionen	$a = 8.542(2)$ Å, $b = 8.629(2)$ Å, $c = 10.502(2)$ Å, $\alpha = 105.89(3)^\circ$, $\beta = 106.04(3)^\circ$, $\gamma = 95.26(3)^\circ$
Zellvolumen	703.7(2) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	1
Berechnete Dichte	5.147 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	30.778 mm ⁻¹
$F(000)$	938
Kristallgröße	0.20 × 0.16 × 0.14
Diffraktometer	IPDS II (Stoe, Darmstadt)
Gemessener ϑ -Bereich	2.50° ≤ ϑ ≤ 32.40°
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -14 ≤ l ≤ 15
Anzahl d. gemessenen Reflexe / unabhängig	8489 / 4378
Absorptionskorrektur	numerisch
Max., min. Transmission	0.0896, 0.0169
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix-Least-Squares für F^2
Daten / Parameter	4378 / 116
Goodness-of-Fit für F^2	1.052
R(intern)	$R(\text{int}) = 0.2112$
R-Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.1141$, $wR2 = 0.2639$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1695$, $wR2 = 0.2936$
Größtes Maximum / Minimum	4.914 / -9.399 e·Å ⁻³

Die Struktur von $\text{Pr}_8\text{C}_2(\text{Cl},\text{Br})_{14}$ enthält wie die beiden vorigen Verbindungen auch isolierte Kohlenstoff-Atome, die tetraedrisch von vier Seltenerdmetallatomen umgeben sind. Diese Struktureinheiten ordnen sich im Gegensatz dazu aber in einer völlig anderen Weise zueinander aus und bilden eine triklinen Struktur in $P-1$. In Abbildung 3.78 ist eine Projektion der Kristallstruktur längs [100] gezeigt. Man erkennt, dass pro Elementarzelle zwei diskrete Tetraeder vorliegen, die über das dazwischen liegende Inversionszentrum miteinander verknüpft sind. Sie bilden Bänder, in denen sie alternierend um 180° gegeneinander gekippt und mit verschiedenen Abständen zueinander vorliegen. Diese Reihen entsprechen keiner ausgezeichneten Richtung im triklinen System, sondern erstrecken sich annähernd entlang der Flächendiagonalen der bc -Ebene. Die Halogenatome befinden sich sowohl zwischen den Schichten als auch zwischen den einzelnen Tetraedern innerhalb einer Schicht. Entlang [010] (Abbildung 3.79) erkennt man keine lineare Ausrichtung, so dass sich die Tetraeder anstatt in Bändern vielmehr in Strängen anordnen.

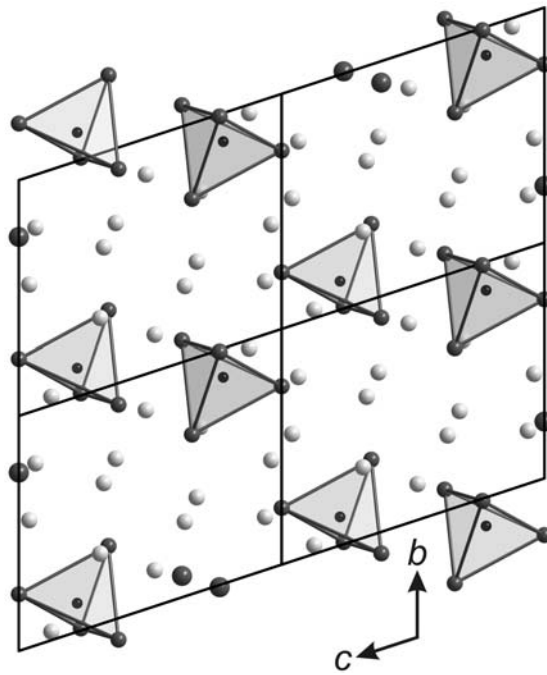


Abbildung 3.78: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Pr}_8\text{C}_2(\text{Cl,Br})_{14}$ entlang $[100]$

In der Struktur tritt lediglich Inversionssymmetrie auf; zudem bilden die Anionen keine dichte Packung. Es fällt auf, dass sich zwischen diesen große, ungefüllte Lücken befinden, insbesondere an zwei Positionen auf der Flächendiagonale der Elementarzelle.

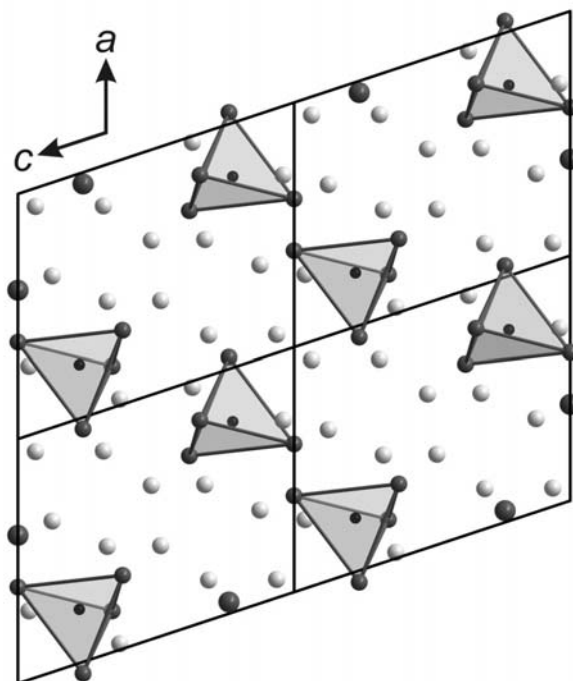


Abbildung 3.79: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Pr}_8\text{C}_2(\text{Cl,Br})_{14}$ entlang $[010]$

Die Halogenatome sind allesamt verbrückend zwischen mindestens zwei Tetraedern und können dabei sowohl über Ecken als auch über Kanten verknüpfen. Die Abstände von den Halogen- zu den Praseodym-Atomen liegen in einem äußerst engen Bereich von 2.94 bis 3.14 Å zusammen;

lediglich drei weitere ragen mit 3.32, 3.38 bzw. 3.51 Å darüber hinaus. Ähnlich einheitlich sind die Abstände zwischen den benachbarten Praseodym-Atomen. Sie befinden sich im Bereich von 3.71 bis 3.89 Å, was den gängigen Abstandswerten bei den Chloriden oder Bromiden entspricht. Die Abstände von den Ecken des Tetraeders zum zentralen Kohlenstoff-Atom betragen 2.28, 2.35 bzw. zweimal 2.40 Å. Damit befindet sich der Kohlenstoff nicht vollständig im Tetraederzentrum, sondern ist geringfügig an eine Fläche angenähert.

Die Verfeinerung der gemischt besetzten Positionen erfolgte über gekoppelte Besetzungsfaktoren. Zusätzlich wurden sowohl die Ortsparameter als auch die anisotropen Temperaturfaktoren jeweils für das Chlor- und das Brom-Atom auf einer Position gemeinsam verfeinert. Eine separate Verfeinerung der Ortsparameter der Chlor- und Brom-Atome führt entgegen den Erwartungen zu einer Aufspaltung der gemischt besetzten Position mit Abständen jenseits einer üblichen Splitposition. Zudem weichen die Auslenkungsparameter der beiden Halogenatome (auf einer Position) bei freier Verfeinerung nur geringfügig voneinander ab. Wären diese Unterschiede signifikanter, d.h. würde ein deutlich elongiertes Schwingungsellipsoid auftauchen, müsste man die beiden Atome getrennt auf benachbarten, leicht abweichenden Positionen verfeinern, wie dies durch die Ausrichtung der Ellipsoide angedeutet wird. Dieses Verfahren wurde bei der Mischphase $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_5\text{Br}_5$ in Kapitel 3.2.2. detailliert beschrieben.

Die sich ergebenden Besetzungsverhältnisse der gemischtbesetzten Positionen sind deutlich unterschiedlich. Der geringste Brom-Anteil findet sich mit 66.5% in der Position Br7/Cl7, gefolgt von 82.1% (Br3/Cl3), 83.7% (Br6/Cl6), 85.8% (Br4/Cl4) und 86.8% (Br1/Cl1). Die Position Br2/Cl2 ist mit einem Anteil von 95.0% deutlich stärker mit Brom besetzt. Nur die Position Br5 ist ausschließlich von Brom besetzt. Als Gesamtergebnis erhält man eine Summenformel von $\text{Pr}_8\text{C}_2\text{Cl}_2\text{Br}_{12}$, d.h. mit einem deutlich überwiegenden Brom-Anteil in der Verbindung. Dennoch scheint ein geringer Prozentsatz an Chlor nötig, damit sich die Struktur überhaupt bildet. Aus Synthesen ohne Zugabe von PrBr_3 entstand ausschließlich die Verbindung $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10}$. Weitere Synthesereihen, in denen sukzessive das Halogenverhältnis variiert wird, müssen aufklären, wo die Stabilitätsgrenzen der Verbindung liegen.

Genau wie bei $\text{Pr}_5\text{CX}_{10}$ stimmt auch bei dieser Verbindung die Elektronenbilanz nicht mit der Farbe überein. Die ionische Summenformel $(\text{Pr}^{3+})_8(\text{C}^{4-})_2(\text{X}^-)_{14} \cdot 2\text{e}^-$ zeigt, dass pro Elementarzelle zwei Elektronen übrig sind. Diese sind demnach in den Tetraedern lokalisiert und können nicht zu einer Leitfähigkeit zwischen den isolierten Polyedern beitragen.

3.3. Teil III: Strukturen mit Oktaedern und Tetraedern

3.3.1. Ausordnung

Anfang der 90er Jahre wurden erstmalig metallreiche Lanthanoidhalogenide mit $I/Ln \leq 2$ gefunden, die zwei verschiedene Nichtmetallatome innerhalb des Metallatomgerüsts enthalten. Dabei handelt es sich um Ln_2ICH [84] sowie um die beiden Oxidcarbidgehalogenide $Y_9I_8C_4O$ [85] und $Y_7I_6C_3O$ [86]; letztere sind Glieder der homologen Reihe $(Y_2I_2C)_n(YO)$ mit $n = 3$ bzw. 4. Die Kohlenstoff-Atome werden in deren Strukturen oktaedrisch von Yttrium-Atomen koordiniert. Diese Y_6C -Oktaeder sind über trans-Kanten zu Ketten und diese wiederum zu Bändern $(Y_2Cl_2)_n$ kondensiert. Dazwischen befinden sich Y_4O -Tetraeder, die über Ecken zu Ketten verknüpft sind, so dass gewellte Ebenen aus Metallatomdoppelschichten entstehen, welche die Kohlenstoff- bzw. Sauerstoff-Atome umgeben.

Die ersten Seltenerdmetallcarbidgehalogenide wurden 1994 erhalten. Ihnen gemeinsam ist der strukturelle Aufbau aus gemischten kantenverknüpften Oktaeder- und Tetraederketten. Diese bestehen aus Kohlenstoff-zentrierten SE_6 -Oktaedern und Stickstoff-zentrierten SE_4 -Tetraedern, die jeweils über gegenüberliegende Kanten zu eindimensional unendlichen Ketten verknüpft sind. Sowohl bei der Abfolge der Anordnung der Struktureinheiten in der Kette als auch in deren räumlichen Orientierung zueinander sind verschiedene Varianten denkbar, von denen vereinzelte bekannt sind.

Bei diesen ist das Prinzip der Ausordnung erfüllt, d.h. beide Sorten Interstitialatome bevorzugen immer dieselbe koordinative Umgebung. Nach den oben beschriebenen Strukturen wäre auch Kohlenstoff in einer tetraedrischen Umgebung möglich. Dass dies nicht auftritt, kann beispielsweise mit der hauptsächlichlichen Bildung dieser Substanzen mit Iod (in einem Fall auch mit Brom) als Halogenkomponente begründet werden, da umgekehrt die tetraedrischen Strukturen der Carbidgehalogenide nur mit den kleinen Halogenatomen gefunden wurden.

3.3.2. Bekannte Carbidgehalogenide

Bislang sind vier verschiedene Strukturtypen bei den Seltenerdcarbidgehalogeniden bekannt. Wie bereits bei anderen Clusterverbindungen lässt sich eine homologe Reihe $SE_{8n+6}I_{12n+12}(C_2)_{(n+1)}(N,N)_n$ anhand der wenigen dazugehörigen Glieder postulieren. Im einfachsten Fall für $n = 1$ liegt lediglich die Wiederholungseinheit aus einem von einer C_2 -Hantel zentrierten Oktaeder und zwei Stickstoff-zentrierten Tetraedern sowie als terminierende Struktureinheit ein weiteres Oktaeder vor. Dieses erste Glied besitzt die Zusammensetzung

$SE_{14}I_{24}(C_2)_2(N,N)$ bzw. reduziert auf die asymmetrische Einheit $SE_7I_{12}(C_2)N$. Es wurde bislang für die Elemente Yttrium und Holmium gefunden [18].

In Abbildung 3.80 ist die trikline Struktur der Yttrium-Verbindung mit Blickrichtung auf die a - c -Ebene gezeigt. Die Stickstoff-zentrierten Y_4 -Tetraeder (t_1) sind über eine gemeinsame Kante zu Doppeltetraedern $(Y_2Y_{2/2}N)_2 = t_2$ kondensiert und außen beidseitig mit je einem Oktaeder $Y_4Y_{2/2}(C_2) = o_1$ verknüpft. Die so entstehenden spiegelsymmetrischen, charakteristischen Baugruppen $o_1t_2o_1$ haben die Zusammensetzung $[Y_4Y_{2/2}(C_2)][Y_{2/2}Y_{2/2}N]_2[Y_4Y_{2/2}(C_2)]$.

Diese Clusteroligomere werden über alle nicht an der Kondensation beteiligten Ecken und Kanten von Iod-Atomen koordiniert und über I^{i-i} - und I^{a-i} -Kontakte zusammengehalten. Im Gegensatz zu dieser Verknüpfung in der a - c -Ebene werden die entstehenden Schichten längs $[010]$ ausschließlich von van-der-Waals-Kräften zusammengehalten.

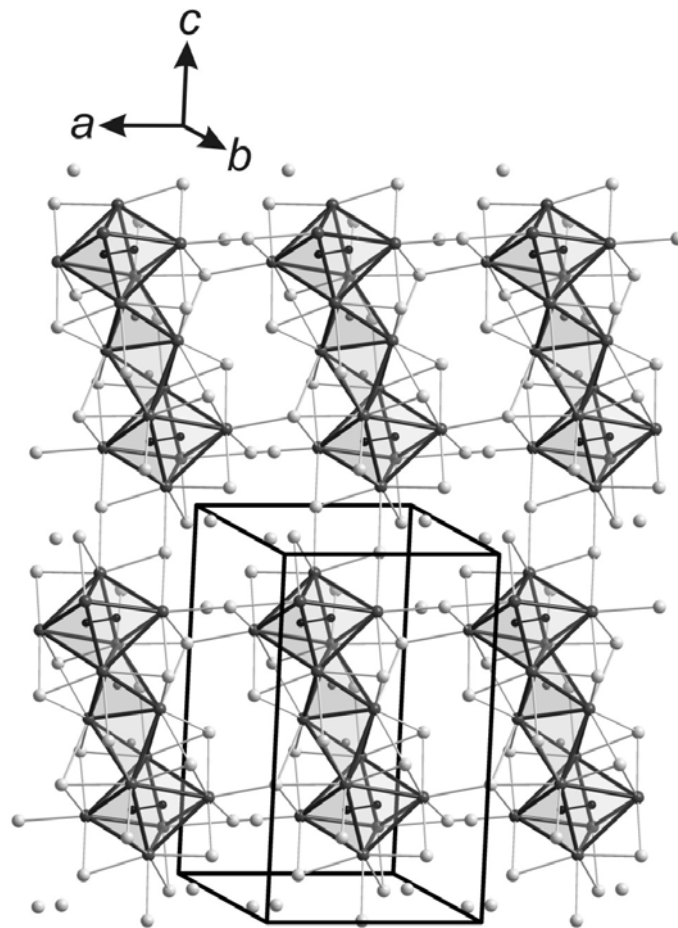


Abbildung 3.80: Projektion der Struktur von $Y_7I_{12}C_2N$ auf (010)

Als weiteres und gleichzeitig letztes Glied der Reihe wurde zudem SE_4X_6CN für $n = \infty$ gefunden. Es existiert bisher mit den Elementkombinationen Gd-I, Gd-Br und La-I [17]. Nach der oben eingeführten Nomenklatur liegen in der tetragonalen Struktur unendliche Ketten $\infty[o_1t_2]$ vor, die im Kristall parallel $[001]$ verlaufen. Die Verknüpfung erfolgt auch hier über sämtliche freien

Oktaederkanten, alle sechs Oktaederecken bzw. alle Tetraederkanten und die vier verknüpfenden, äußeren Ecken.

Weiterhin wurde eine als β -Phase bezeichnete Struktur von $\text{Gd}_4\text{I}_6\text{CN}$ gefunden, die verdreifachte a - und b -Gitterkonstanten bei fast gleichbleibender c -Gitterkonstante aufweist und im hexagonalen System beschrieben wird [17]. Ihre Struktur besteht ebenfalls aus denselben Ketten wie die α -Phase entlang [001], die in gleicher Weise über Iod-Atome verknüpft sind. Jeweils sechs dieser Ketten sind in der a - b -Ebene so koordiniert, dass entlang [001] sechseckige Röhren entstehen, innerhalb derer sich fast identische Ketten befinden. Bei diesen sind lediglich zwei der sechs $\text{Gd}_6(\text{C}_2)$ -Oktaeder nicht von Iod-Atomen koordiniert. Zudem haben die umgebenden Iod-Atome keine verknüpfende Funktion, sondern binden ausschließlich zu dem eingelagerten Strang. Diese Stränge sind des Weiteren auch fehlgeordnet, was auf die Existenz von Mehrlingen hindeutet und auch über ein Splitmodell nicht vollständig gelöst werden konnte.

Als vierte Verbindung, die kein Glied der homologen Reihe ist, konnte $\text{Y}_6\text{I}_9\text{C}_2\text{N}$ synthetisiert werden [17]. Die Struktur ist ebenfalls aus Ketten längs [001] aufgebaut, die jedoch die Zusammensetzung $\infty[\text{O}_2\text{I}_2]$ besitzen.

3.3.3. Neue Cercarbidnitride: $\text{Ce}_4\text{I}_6\text{CN}$, α - und β -Phase von $\text{Ce}_6\text{I}_9\text{C}_2\text{N}$

Mein Interesse auf diesem Gebiet bestand hauptsächlich darin, weitere Homologe der Reihe zu synthetisieren und andererseits die unzureichende röntgenographische Charakterisierung der β -Phase zu beheben. Im Laufe einer Vielzahl von Synthesen im System Y-I-N-C, die insbesondere auf die zweiten und dritten Homologen der Reihe eingewogen waren, konnten keine neue Verbindung gefunden werden. Stattdessen bildete sich nahezu ausschließlich die Phase mit $n = 1$, $\text{Y}_7\text{I}_{12}\text{CN}$. Auch durch die Variation bei der Einwaage sowie der Elemente konnten keine neuen Phasen gefunden werden. Es wurde versucht, anstelle von Iodiden die Chloride zu synthetisieren, wobei sich nur ternäre Carbidchloride bildeten. Beim Austausch von Kohlenstoff gegen Silicium entstanden keine kristallinen Produkte.

Im System Ce-I-C-N mit der molaren Zusammensetzung $\text{Ce}_{23}\text{I}_{36}\text{N}_4\text{C}_6$, eingewogen aus Cer-Metallstücken, CeI_3 , CeN und Graphit im Verhältnis 7:12:4:6, entstand nach 12tägigem Tempern bei 835°C α - $\text{Ce}_4\text{I}_6\text{CN}$ als Hauptprodukt neben $\text{Ce}_7\text{I}_{12}\text{C}$ in Form brauner, weicher Nadeln, die mäßig luftempfindlich sind. Ein möglichst kleiner Einkristall wurde für die Röntgenstrukturanalyse ausgelesen und zunächst mittels Präzessionstechnik auf seine Qualität hin untersucht. Die Datensammlung der anschließenden Einkristallanalyse findet sich in Tabelle 3.19, weitere Parameter in Tabelle A-3.55, A-3.56 und A-3.57.

Tabelle 3.19: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Ce_4I_6CN

Summenformel	Ce_4I_6CN
Molmasse	1347.90 g/mol
Farbe, Form	braun, Nadel
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P 4_2/mnm$
Zelldimensionen	$a = 13.877(2)$ Å, $c = 9.665(2)$ Å
Zellvolumen	1861.3(5) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte	4.810 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	19.516 mm ⁻¹
$F(000)$	2252
Kristallgröße	0.25 × 0.08 × 0.06
Diffraktometer	IPDS II (Stoe, Darmstadt)
Gemessener ϑ -Bereich	2.94° ≤ ϑ ≤ 31.17°
Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 20, -20 ≤ k ≤ 20, -12 ≤ l ≤ 14
Anzahl d. gemessenen Reflexe / unabhängig	21642 / 1783
Absorptionskorrektur	numerisch
Max., min. Transmission	0.4220, 0.1204
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix-Least-Squares für F^2
Daten / Parameter	1374 / 41
Goodness-of-Fit für F^2	1.307
R -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0740$, $wR2 = 0.1323$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0900$, $wR2 = 0.1369$
Größtes Maximum / Minimum	2.651 / -1.994 e·Å ⁻³

Die Kristallstruktur aus unendlichen Ketten entlang [001] ist isotyp zu Gd_4I_6CN [17] und in Abbildung 3.81 als Projektion auf (001) wiedergegeben. Dabei sind die großen Lücken zwischen den Strängen zu erkennen, die sich als Kanäle längs c ausdehnen und einen Durchmesser von mindestens 6 Å aufweisen, was die relativ geringe Dichte der Verbindung erklärt.

Die $Ce_6(C_2)$ -Oktaeder werden von den I_o^- -Atomen über allen freien, nicht an der Kondensation beteiligten Kanten und über alle sechs Ecken von I_o^+ -Atomen koordiniert. Im Falle der Doppeltetraeder werden sämtliche Kanten von I_t^- -Atomen und die vier an der Kondensation mit den Oktaedern beteiligten Ecken von I_t^+ -Atomen umgeben. Im Detail lässt sich das Verknüpfungsprinzip eines Clusterstranges als $[(Ce_2Ce_{4/2}C_2)I_{8/40-t}^{i-i}I_{4/20-t}^{i-a}I_{2/20-t}^{a-a}I_{4/20-0}^{a-a}]$ für den Oktaederteil und $[(Ce_{2/2}Ce_{2/2}N)_2I_{8/40-t}^{i-i}I_{t-0}^{a-i}I_{2/2t-0}^{a-a}]$ für den Tetraederteil beschreiben. In Richtung [001] wird die Struktur durch I^{i-i} - und I^{a-i} -Kontakte, in der ab -Ebene durch I^{a-a} -Kontakte zusammengehalten.

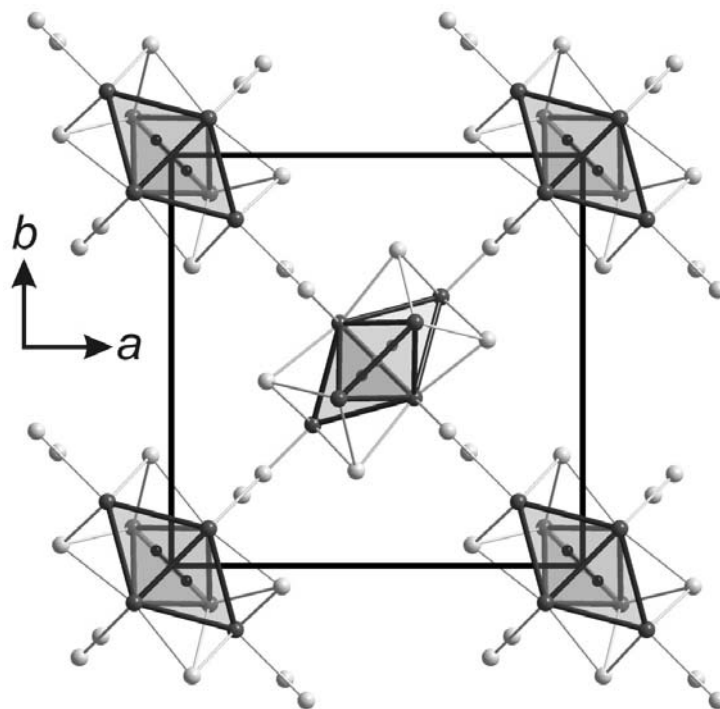


Abbildung 3.81: Projektion der Struktur von $\text{Ce}_4\text{I}_6\text{CN}$ auf (001)

In Kettenrichtung sind die Tetraeder offensichtlich aufgeweitet. So beträgt der Ce-Ce-Abstand in Richtung der Ketten 3.90 \AA , während er in der gemeinsamen Kante des Doppeltetraeders nur 3.65 \AA beträgt. Noch kürzere Abstände finden sich in der verknüpfenden Kante von Oktaedern und Tetraedern. Dort beträgt der Ce-Ce-Abstand nur 3.54 \AA . Als weitere Abstände treten 3.74 \AA entlang der Kette und 4.00 \AA zu den apikalen Cer-Atomen auf.

Die C-Ce-Abstände betragen 2.33 \AA zu den Oktaederspitzen bzw. 2.68 \AA zu den Basisatomen. Innerhalb der C_2 -Gruppe besitzen die Kohlenstoff-Atome einen Abstand von 1.46 \AA , was einer verkürzten C-C-Einfachbindung entspricht. Die beiden auftretenden Ce-N-Abstände unterscheiden sich nur geringfügig (2.29 bzw. 2.37 \AA), wobei die Distanz zu der verknüpfenden Kante des Doppeloctaeders etwas größer ist, was durch die gegenseitige elektrostatische Abstoßung der N^{3-} -Ionen bedingt sein kann. In Abhängigkeit von der Funktionalität der Iod-Atome variieren die Ce-I-Abstände zwischen 3.22 und 3.60 \AA .

Auch bei dieser Verbindung ist noch zu bemerken, dass die Beschreibung im Sinne des Clusterkonzeptes nur eine Vereinfachung zum besseren Verständnis und zum Vergleich mit ähnlichen Verbindungen darstellt. Tatsächlich zeigt die Elektronenbilanz $(\text{Ce}^{3+})_8(\text{I}^-)_{12}(\text{C}_2)^{6-}(\text{N}^{3-})_2$ eindeutig, dass keine Überschusselektronen vorliegen, somit keine Metall-Metall-Bindungen trotz der kurzen Abstände zwischen den Cer-Atomen existieren, was mit der Transparenz und der braunen Farbe der salzartigen Kristalle konform ist. In Wirklichkeit arrangieren sich die Ce^{3+} -Kationen in tetraedrischer Anordnung um die N^{3-} - und in oktaedrischer um die hochgeladenen C_2^{6-} -Anionen.

Bei einem weiteren Versuch im selben System mit leicht veränderter Einwaage konnten aus dem gleichen Ansatz beide Formen der Verbindung $\text{Ce}_6\text{I}_9\text{C}_2\text{N}$ erhalten werden. Die Einwaage aus Cer-Metall, CeI_3 , CeN und Graphit erfolgte im molaren Verhältnis 2:3:2:1, was der Zusammensetzung $\text{Ce}_6\text{I}_9\text{C}_2\text{N}$ entspricht. Der Ansatz wurde 18 Tage bei 850°C getempert. Es bildete sich ein schwarzes glänzendes Pulver, das aus schwarzen weichen Nadeln bzw. Balken besteht, die bereits bei geringstem Druck aufspießen. Röntgenografische Querschnittsaufnahmen zeigen, dass als Hauptprodukt wiederum $\text{Ce}_4\text{I}_6\text{CN}$ vorliegt. Als Nebenprodukte bildete sich sowohl α - als auch β - $\text{Ce}_6\text{I}_9\text{C}_2\text{N}$, deren Kristalle optisch nicht zu unterscheiden sind. Von beiden Verbindungen wurden Einkristalle abgefüllt und röntgenografisch voruntersucht, wobei mindestens 95% verwachsen, verzwillingt, aufgefächert oder anderweitig für Röntgenuntersuchungen unbrauchbar waren. Die am ehesten geeigneten Einkristalle wurden auf einem IPDS-Diffraktometer charakterisiert. Die Verfeinerung ist bei beiden Verbindungen nicht vollständig konvergiert, d.h. manche Atompositionen sind noch nicht im Energieminimum. Insbesondere bei der α -Phase stimmt die berechnete Zusammensetzung nicht mit der aufgrund der Struktur erwarteten überein ($\text{Y}_6\text{I}_{8,6}\text{CN}_{0,8}$). Die Ursache mag sowohl in der Kristallqualität als auch in den vorhandenen Splitpositionen begründet sein. Infolgedessen sind auch die darauf beruhenden Parameter wie Dichte, Absorptionskoeffizient etc. als vorläufig zu betrachten. In Tabelle 3.20 sind die erhaltenen, vorläufigen Daten und Parameter beider Verbindungen enthalten. Alle weiteren Werte befinden sich zusammengefasst im Anhang (Tabelle A-3.58 bis A-3.63).

Vor 15 Jahren wurde die Struktur von $\text{Y}_6\text{I}_9\text{C}_2\text{N}$ in ihrer damals ausschließlich bekannten α -Form ohne die Daten der zugrundeliegenden Strukturverfeinerung beschrieben. Es wurde auf Basis der Ortsparameter die grundlegende Struktur in aller Kürze dargestellt mit Hinweis auf die nicht vollständige Lösung des verwendeten Splitmodells [17]. Möglicherweise ist dies ebenfalls auf die schlechte Kristallqualität zurückzuführen, die keine akzeptablen R -Werte erbringt. Dennoch ist das entstehende Modell korrekt, wenn auch nicht bis ins kleinste Detail, denn die Struktur lässt sich in der Raumgruppe $P6/m$ verfeinern, im Gegensatz zu der damals angenommenen geringeren Symmetrie von $P6$.

Tabelle 3.20: Kristalldaten und (vorläufige) Strukturverfeinerung für α - und β -Ce₆I₉C₂N

Summenformel	α -Ce ₆ I ₉ C ₂ N	β -Ce ₆ I ₉ C ₂ N
Molmasse	2020.85 g/mol	1796.31 g/mol
Farbe, Form	schwarz, Balken	schwarz, Balken
Temperatur	293(2) K	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)	0.71073 Å (MoK α)
Kristallsystem	hexagonal	hexagonal
Raumgruppe	<i>P6/m</i>	<i>P6/m</i>
Zelldimensionen	$a = 20.958(3)$ Å, $c = 13.793(3)$ Å	$a = 41.774(6)$ Å, $c = 13.719(3)$ Å
Zellvolumen	5246.7(16) Å ³	20734(6) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	8	36
Berechnete Dichte	5.117 g/cm ³	5.179 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	20.769 mm ⁻¹	21.023 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	6752	27008
Kristallgröße (in mm)	0.13 × 0.05 × 0.04	0.16 × 0.08 × 0.07
Diffraktometer	IPDS II (Stoe, Darmstadt)	IPDS II (Stoe, Darmstadt)
Gemessener ϑ -Bereich	2.25° ≤ ϑ ≤ 28.43°	1.78° ≤ ϑ ≤ 31.80°
Indexbereich	-31 ≤ h ≤ 26, -29 ≤ k ≤ 29, -20 ≤ l ≤ 20	-62 ≤ h ≤ 61, -61 ≤ k ≤ 62, -18 ≤ l ≤ 20
Anzahl d. gemessenen Reflexe / unabhängig	64087 / 6288	254996 / 24662
Absorptionskorrektur	keine	numerisch
Max., min. Transmission		0.0812, 0.0150
Strukturlösung	Direkte Methoden	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix-Least-Squares für F^2	Vollmatrix-Least-Squares für F^2
Daten / Parameter	1515 / 146	8473 / 539
Goodness-of-Fit für F^2	1.053	1.068
<i>R</i> -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.1761$, $wR2 = 0.2704$	$R1 = 0.1774$, $wR2 = 0.3975$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.3625$, $wR2 = 0.3644$	$R1 = 0.2700$, $wR2 = 0.4612$
Größtes Maximum / Minimum	5.480 / -3.776 e·Å ⁻³	8.930 / -9.800 e·Å ⁻³

Die Struktur der α -Phase ist ebenfalls aus gemischten Ketten entlang [001] aufgebaut, wobei diese Ketten eine andere Abfolge der Struktureinheiten aufweisen. Ce₁₀(C₂)₂-Doppeloktaeder (o₂) wechseln sich mit Ce₆N₂-Doppeltetraedern (t₂) ab, so dass die Zusammensetzung ∞ [o₂t₂] resultiert. Durch das zusätzliche Oktaeder vergrößert sich die Identitätsperiode längs der *c*-Achse von 9.7 Å auf 13.8 Å. Die Verknüpfung durch die Iod-Atome folgt dem bereits bekannten Schema über Kanten und Ecken, so dass die Ketten in der *a-b*-Ebene verknüpft werden und sechseckige Röhren entstehen (Abbildung 3.82).

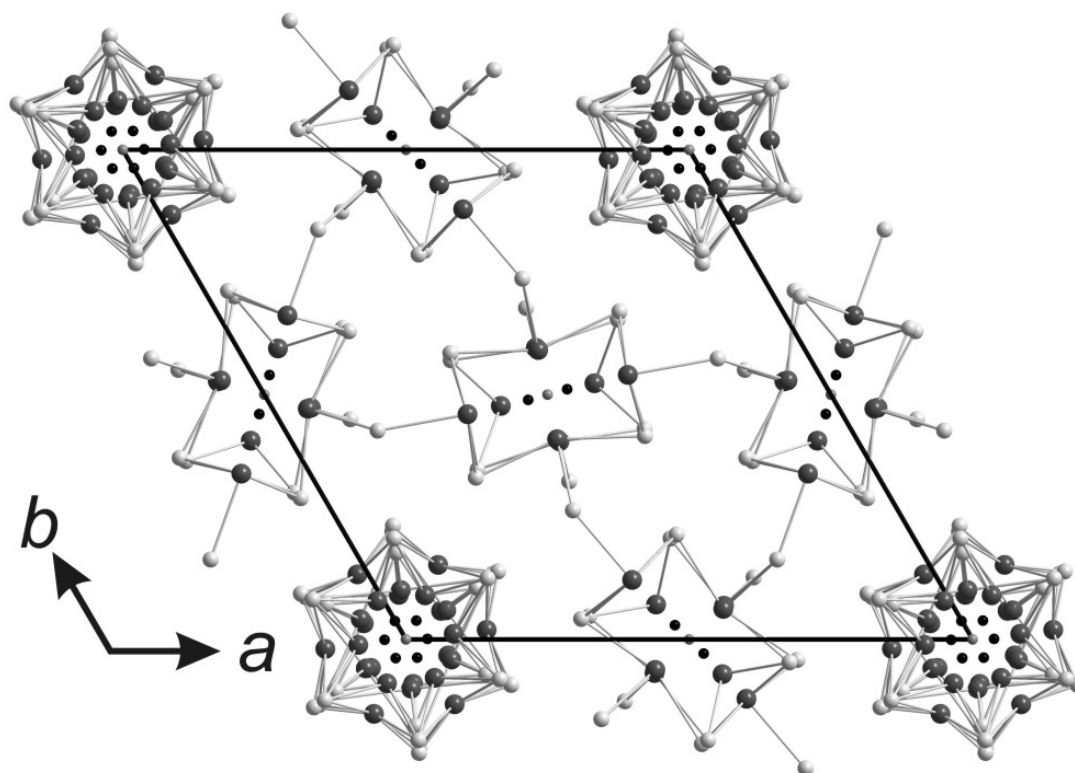


Abbildung 3.82: Projektion der Struktur von $\alpha\text{-Ce}_6\text{I}_9\text{C}_2\text{N}$ entlang [001]

Im Zentrum dieser Röhren und damit auch rund um den Ursprung befindet sich die zweite, kristallografisch unterschiedliche Sorte von Ketten. Dabei handelt es sich um fehlgeordnete isolierte Stränge, die aus denselben Strukturelementen zusammengesetzt sind und auch der Beschreibung als $\infty[\text{o}_2\text{t}_2]$ genügen. Sie sind in der Höhe längs [001] genau um $c/2$ verschoben. Ihre Fehlordnung besteht darin, dass bis auf das Stickstoff-Atom auf der sechszähligen Achse sämtliche Atome auf allgemeinen Positionen um diese Achse herum liegen und dadurch versechsfacht werden. Es handelt sich um Splitpositionen, d.h. die Polyeder samt ihrer interstitiellen Kohlenstoff- und der umgebenden Halogen-Atome können in drei verschiedenen Orientierungen auftreten. Die Projektion ist der Übersichtlichkeit halber ohne die entstehenden Polyeder gezeichnet. Diese entstehen um die schwarz gezeichneten Kohlenstoff- und die grau gezeichneten Stickstoff-Atome herum.

In Abhängigkeit von ihrer Koordination liegen die interatomaren Abstände in ähnlichen Bereichen wie bei den Verbindungen zuvor. So befinden sich die mit 3.00 bzw. 3.08 Å kürzesten Metall-Metall-Abstände in den verknüpfenden Kanten zwischen Tetraeder und Oktaeder bzw. zwischen den Tetraedern. Mit jeweils ca. 4 Å bedeutend länger sind die Abstände entlang der Ketten, insbesondere zu den apikalen Oktaeder-Atomen und zu den nicht verknüpfenden Tetraeder-Atomen. Die C-C-Bindungsabstände fallen mit 1.50 bzw. 1.59 Å verhältnismäßig lang aus und sind aufgrund der schlechten Verfeinerung nicht ganz zuverlässig.

Bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung früher hergestellter Proben der Yttrium-Verbindungen wurde außer der α -Phase eine zweite Struktur mit gleicher Zusammensetzung gefunden, die daraufhin als β -Phase bezeichnet wurde. In Abbildung 3.83 ist der strukturelle Unterschied der Hochauflösungsbilder längs der sechszähligen Achse parallel [100] dargestellt. Der obere Teil zeigt das experimentelle Bild der zuerst gefundenen α -Phase mit daran angefügter Simulation für einen Defokuswert von $\Delta f = 25$ nm. Es ist zu erkennen, dass sich Reihen, die helle Kontraste in Form weißer Doppelkreuze neben sehr dunklen Kontrasten enthalten, mit solchen abwechseln, deren helle Kontraste in dreieckiger Form angeordnet sind. Man kann die dreieckigen Kontraste als die nicht-fehlgeordneten Stränge, die „Doppelkreuze“ als die rotationsfehlgeordneten Stränge interpretieren, die einander abwechseln.

Das Bild darunter stammt von einem anderen Kristall aus demselben Ansatz, zeigt aber eine deutlich andere Struktur. Es treten wiederum die Reihen mit denselben hellen Kontrasten auf, allerdings wird jede zweite der Reihen mit „Doppelkreuzen“ von einer weiteren ersetzt, die nun beiderseits von derjenigen mit den annähernd dreieckigen, hellen Kontrasten umgeben wird. Die neu auftretende Reihe zeigt halbschalenförmige helle Kontraste, die dazwischen vier dunkle einschließen. Infolge der zusätzlichen Reihe verdoppelt sich die Länge der a - und b -Achse und es resultiert eine Vervierfachung der Elementarzelle.

Im Produkt der oben beschriebenen Synthese konnte die durch elektronenmikroskopische Aufnahmen postulierte neue Verbindung in Form diskreter Kristalle gefunden werden. Die aufgrund der gleichen Zusammensetzung als β -Phase bezeichnete Form von $\text{Ce}_6\text{I}_9\text{C}_2\text{N}$ besitzt eine auf 41.8 \AA verdoppelte a - bzw. b -Gitterkonstante bei gleichbleibender c -Achse ebenfalls in der Raumgruppe $P 6/m$. Die balkenförmigen Kristalle sind optisch nicht zu unterscheiden und bereiten ähnliche Probleme wie diejenigen der α -Phase, d.h. sie sind äußerst berührungsempfindlich und fächern leicht in Nadelbüschel auf. Aufgrund der mangelnden Kristallqualität sind die R -Werte für diese Verfeinerung nicht ausreichend.

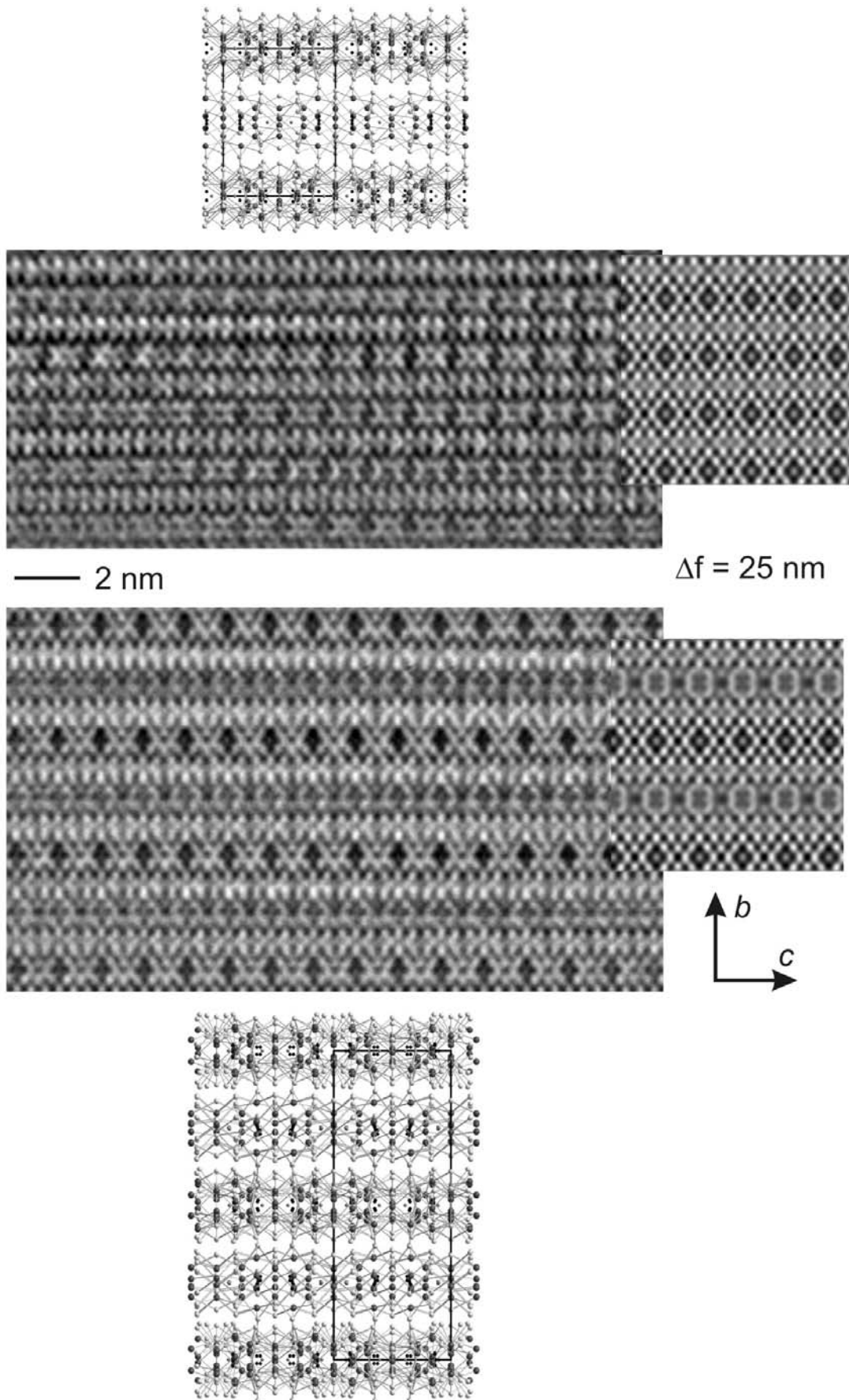


Abbildung 3.83: Experimentelle Hochauflösungsbilder mit angefügter Simulation (Mitte) der α -Phase (oben) und der β -Phase (unten) von $Y_6I_9C_2N$ mit jeweiliger Struktur darüber bzw. darunter längs [100]

Die Struktur enthält dieselben Strukturelemente, d.h. ebenfalls Stränge der Zusammensetzung $\infty[\text{O}_2\text{t}_2]$ längs $[001]$. Diese liegen größtenteils geordnet vor, wie in Abbildung 3.84 dargestellt, werden allerdings von rotationsfehlgeordneten Strängen unterbrochen. Genau wie bei der α -Phase befinden sich rund um die sechszähligen Achsen auf den Ecken der Elementarzelle fehlgeordnete Stränge, die drei kristallografisch verschiedene und röntgenografisch unterscheidbare Orientierungen annehmen können.

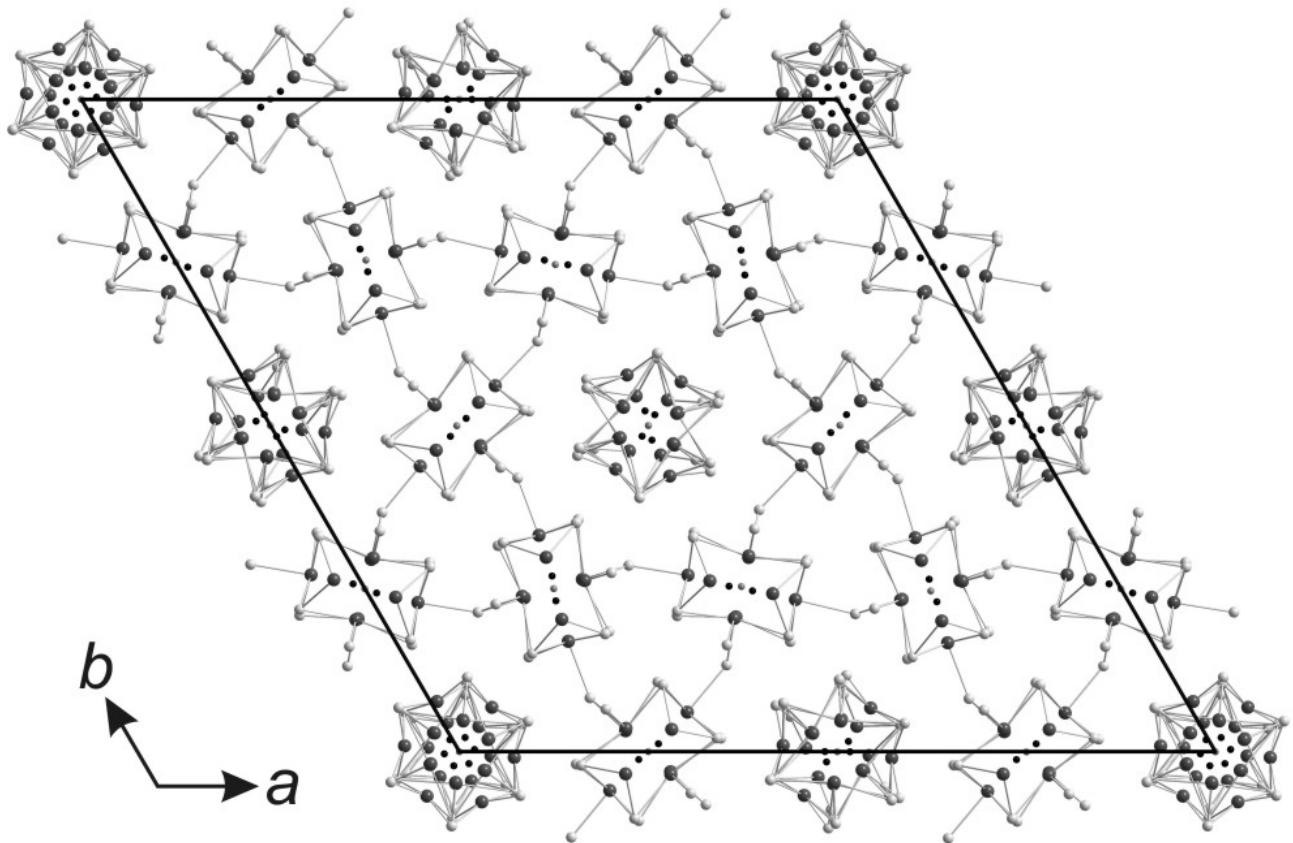


Abbildung 3.84: Projektion der Struktur von $\beta\text{-Ce}_6\text{I}_9\text{C}_2\text{N}$ entlang $[001]$

Zusätzlich taucht noch eine weitere Rotationsfehlordnung in der Form auf, dass die Ketten lediglich zwei verschiedene, um 60° versetzte Orientierungen einnehmen können. Die dritte Orientierung kommt nun nicht vor. Diese Stränge befinden sich jeweils auf den Kantenmitten und in der Mitte der Elementarzelle der (001) -Ebene. Dort befindet sich keine sechszählige, sondern jeweils eine zweizählige Achse. Infolgedessen enthalten die zwei Stränge auch von einander unabhängige Atompositionen. Ähnlich verhält es sich mit den sie umgebenden geordneten Strängen. Vier bzw. zwei von ihnen enthalten jeweils dieselben Atompositionen. Man kann die Fehlordnung auch so beschreiben, dass sich die ungestörten Stränge wabenförmig anordnen und in deren Lücken abwechselnd die fehlgeordneten Stränge eingebaut sind.

Damit lässt sich jetzt auch das Hochauflösungsbild vollständig interpretieren, denn die zusätzlich auftretenden Reihen mit den halbrunden Kontrasten entsprechen diesen neuen, zweifach-

fehlgeordneten Strängen. Auch die Abfolge der drei verschiedenen Reihen stimmt zwischen dem HRTEM- und dem Strukturbild darunter überein. Zur Verfeinerung ist noch zu bemerken, dass die Atome rund um die sechszählige Achse durch die Symmetrie erzeugt werden und sich deren Besetzung anhand der reduzierten Besetzungsfaktoren in Summe zu eins ergibt. Im Falle der zweifach-fehlgeordneten Positionen wurde die Besetzung zwischen den jeweils alternativen Positionen wie üblich über eine Variable gekoppelt und diese frei verfeinert. Dabei ergab sich im Rahmen der Fehlergrenzen eine jeweilige Besetzung von 50%, was die Äquivalenz beider Orientierungen bestätigt. Für die dreifache Fehlordnung kann dies nicht überprüft werden, da es sich lediglich um eine einzige zu verfeinernde Position handelt.

Das Verknüpfungsschema ist dem der α -Phase analog, da sich an der Anordnung der Stränge nichts geändert hat. Die Abstände liegen ebenfalls in derselben Größenordnung, d.h. im Falle der Ce-Ce-Bindungen betragen diese etwa 3.1 Å in den verknüpfenden Kanten und bis ca. 4 Å zu den apikalen Positionen.

3.3.4. Unaufgeklärte Strukturen

Aus einer weiteren Synthese im System Ce-I-C-N konnten zwei Kristalle erhalten werden, deren Zusammensetzung unbekannt und deren Struktur unvollständig gelöst ist. Somit handelt es sich lediglich um vorläufige Resultate.

Die molare Zusammensetzung des Ansatzes betrug $Y_{11}I_{18}C_4N$, eingewogen aus Cer-Metall, CeI_3 , CeN und Graphit im Verhältnis 4:6:1:4. Nach 19 Tagen bei 950°C erhielt man neben den schwarzen, filzartigen Büscheln aus Nadeln der Verbindung $Y_6I_9C_2N$ auch vereinzelte kleine, schwarze Polyeder. Dabei handelte es sich um Kristalle von mindestens zwei verschiedenen, bislang unbekanntem Verbindungen, deren ungefähre Strukturen kurz dargestellt werden sollen.

In Tabelle 3.21 werden lediglich die wichtigsten Parameter der vorläufigen Strukturanalyse angegeben.

Die Elementarzelle der ersten Verbindung, vorläufig zu $Y_{11}I_{20}C_3$ bestimmt, wird im triklinen System verfeinert. Als resultierendes Strukturmodell erhält man ein Splitmodell, welches als einziges, vollständig vorhandenes Strukturelement ein einzelnes Oktaeder enthält. An beiden Kanten orthogonal zur interstitiellen C_2 -Hantel kann nun ein weiteres Polyeder ankondensiert sein. Dabei sind zwei Varianten möglich. Zum einen kann je ein weiteres Oktaeder kantenverknüpft ein Dreifachoktaeder erzeugen. Diese Konstellation ist mit ca. 50%iger Wahrscheinlichkeit verwirklicht.

Tabelle 3.21: Kristalldaten und (vorläufige) Strukturverfeinerung für $Y_{11}I_{20}C_3$ und $Y_{38}I_{67}C_8$

Summenformel	$Y_{11}I_{20}C_3$	$Y_{38}I_{67}C_8$
Molmasse	3552.04 g/mol	11976.96 g/mol
Farbe, Form	schwarz, Polyeder	schwarz, Polyeder
Temperatur	293(2) K	293(2) K
Wellenlänge	0.56086 Å (AgK α)	0.56086 Å (AgK α)
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P-1$	$P-1$
Zelldimensionen	$a = 11.214(2)$ Å, $b = 11.297(2)$ Å, $c = 11.309(2)$ Å, $\alpha = 62.02(2)^\circ$, β $= 84.19(2)^\circ$, $\gamma = 67.29(2)^\circ$	$a = 11.269(11)$ Å, $b = 18.224(17)$ Å, $c = 21.164(22)$ Å, $\alpha = 64.57(1)^\circ$, $\beta = 77.48(1)^\circ$, $\gamma = 88.85(1)^\circ$
Zellvolumen	1161.5 (4) Å ³	3819 (7) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	1	1
Berechnete Dichte	4.954 g/cm ³	5.214 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	14.082 mm ⁻¹	14.939 mm ⁻¹
$F(000)$	1474	5088
Kristallgröße (in mm)	0.21 × 0.20 × 0.16	0.20 × 0.12 × 0.10
Diffraktometer	IPDS I (Stoe, Darmstadt)	IPDS I (Stoe, Darmstadt)
Gemessener ϑ -Bereich	$2.45^\circ \leq \vartheta \leq 27.95^\circ$	$2.45^\circ \leq \vartheta \leq 27.90^\circ$
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 18$, $-18 \leq k \leq 18$, $-18 \leq l \leq 18$	$-18 \leq h \leq 18$, $-30 \leq k \leq 30$, $-35 \leq l \leq 35$
Anzahl d. gemessenen Reflexe / unabhängig	41247 / 10515	115041 / 34910
Strukturlösung	Direkte Methoden	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix-Least-Squares für F^2	Vollmatrix-Least-Squares für F^2
Daten / Parameter	4517 / 237	12002 / 487
Goodness-of-Fit für F^2	1.066	1.702
R -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0848$, $wR2 = 0.2266$	$R1 = 0.2557$, $wR2 = 0.5579$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.2006$, $wR2 = 0.2840$	$R1 = 0.4446$, $wR2 = 0.6448$
Größtes Maximum / Minimum	7.022 / -7.860 e·Å ⁻³	35.892 / -23.364 e·Å ⁻³

Zum anderen kann zu ca. 28% statt des Oktaeders ein ebenfalls kantenverknüpftes Tetraeder beiderseits koordinieren (Abbildung 3.85). Die jeweils interstitiellen Kohlenstoff- (Oktaeder) oder Stickstoff-Atome (Tetraeder) konnten aufgrund ihrer durch die Splitlage reduzierten Elektronendichte nicht genau lokalisiert werden; lediglich eine mögliche Lage wurde als Kohlenstoff-Position mit 35% Besetzungswahrscheinlichkeit verfeinert. Die Verfeinerung der einzelnen Positionen erfolgte unabhängig voneinander, weshalb die Besetzungszahlen als hinreichend verlässlich angenommen werden können. Das Splitmodell betrifft nicht nur die Metall-, sondern auch die Halogenpositionen. So taucht im Zentrum der äußeren Oktaeder ein Iod-Atom auf, welches bei freier Verfeinerung einen Besetzungsfaktor von ca. 43% erreicht. Dies unterstreicht die Alternanz zwischen den äußeren Oktaedern und dem das innere Oktaeder koordinierenden Iod-Atom mit recht hoher Genauigkeit.

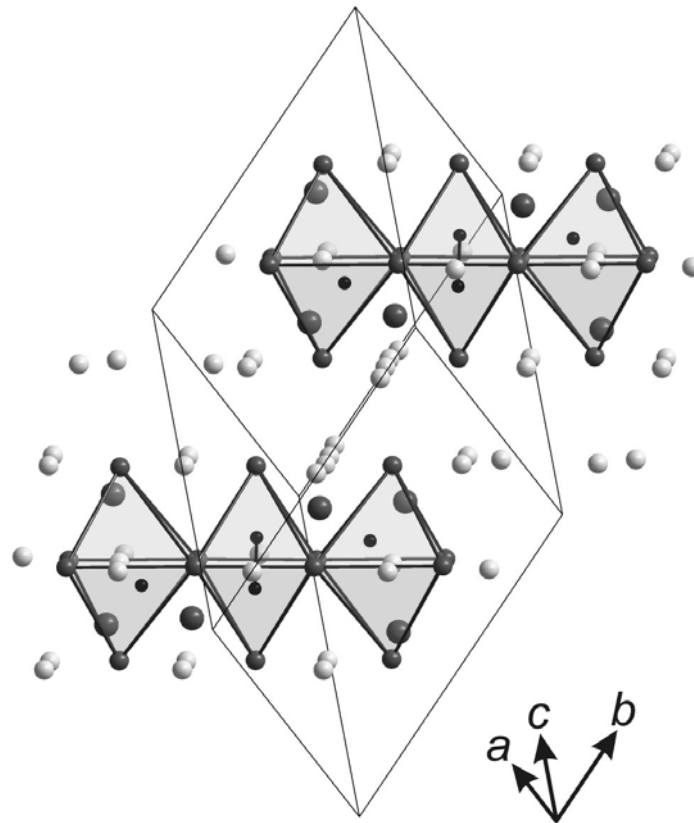


Abbildung 3.85: Projektion der erweiterten Elementarzelle von $Y_{11}I_{20}C_3$ entlang einer nicht ausgezeichneten Richtung

Zwischen zwei Dreifachoktaedern in Längsrichtung befindet sich eine weitere unterbesetzte Atomposition, welche aufgrund ihrer Lage als Yttrium verfeinert wurde und dann zu 7% besetzt ist. Wie in Abbildung 3.86 anhand der blauen Verbindungslinien gezeigt ist, bilden diese Yttrium-Atome eine Brücke zwischen den Dreifachoktaedern. An die Besetzung dieser Position gekoppelt ist die wechselweise Besetzung der benachbarten Iod-Positionen, die sich rechts und links ober- bzw. unterhalb dieser zwei Metallatompositionen befinden (siehe Pfeilmarkierungen) und welche ebenfalls eine Splitposition besetzen. Wenn die Metallatomposition besetzt ist, wird die jeweils äußere, davon weggerückte Position der beiden Iod-Atome besetzt und umgekehrt. Die Besetzungszahlen der Iod-Positionen wurden jeweils gekoppelt verfeinert und ergeben 79 bzw. 89%, was im Rahmen der Genauigkeit mit der Besetzung der Metallatomposition korreliert. Alle weiteren Yttrium- und Iod-Positionen sind vollständig besetzt.

Warum die Struktur drei verschiedene Möglichkeiten ihres inneren Aufbaus erlaubt, die mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit auftreten, kann zu diesem Zeitpunkt nicht geklärt werden. Dafür wären elektronenmikroskopische Aufnahmen hilfreich, die die Realstruktur und die wirkliche Verteilung der Strukturelemente aufzeigen könnten. Dafür fehlt jedoch bisher die nötige Probenmenge, da nur vereinzelte Kristalle innerhalb eines Ansatzes gefunden wurden.

Auf die Erläuterung der Bindungslängen und Verknüpfungsschemata soll an dieser Stelle verzichtet werden, da die Struktur noch nicht endgültig aufgeklärt ist.

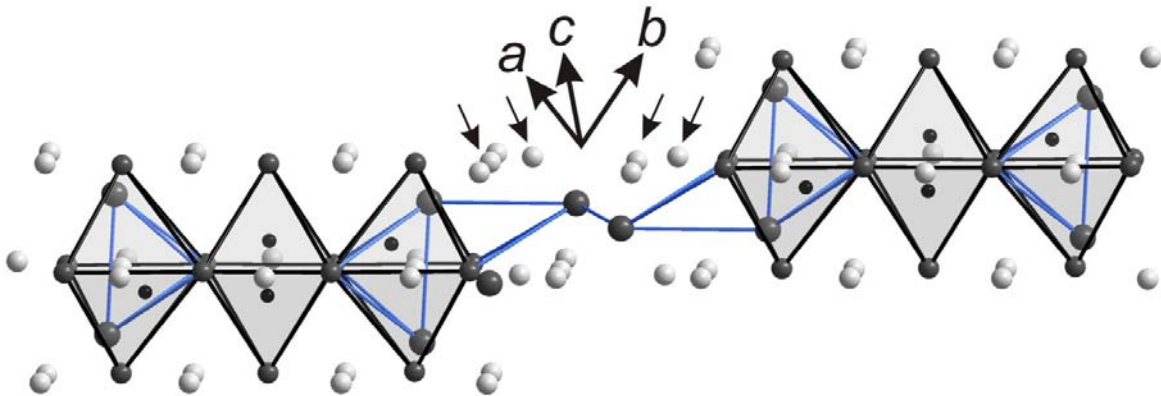


Abbildung 3.86: Projektion zweier benachbarter Dreifachoktaeder von $Y_{11}I_{20}C_3$ entlang einer nicht ausgezeichneten Richtung

Die zweite Verbindung, vorerst als $Y_{38}I_{67}C_8$ bezeichnet, kristallisiert ebenfalls triklin in $P-1$ mit Gitterparametern um 11, 18 und 21 Å. Ihre Struktur konnte bislang aufgrund der Größe des Datensatzes und der schlechten Kristallqualität in noch geringerem Maße aufgeklärt werden als die vorherige. Offenbar liegen in der Struktur Einzel- neben Doppeloktaedern vor, ein möglicherweise erstes Beispiel für eine solche Kombination von Strukturelementen in einer einzigen Struktur. Sämtliche Positionen sind vollbesetzt. Eventuell konnten aber noch nicht alle in der Struktur vorhandenen Atome lokalisiert werden, da zum einen noch genügend Restelektronendichte übrig ist und die Struktur viele Lücken aufweist (Abbildung 3.87). Zudem fehlt den Iod-Atomen die nötige Koordination zu benachbarten Metallatompositionen.

Entlang der Diagonalen der Elementarzelle in (100) sind die Iod-Atome zu parallelen „Perlenketten“ aufgereiht und ergeben damit eine Teilstruktur der kubisch dichtesten Kugelpackung. An manchen Positionen sind die Iod-Atome durch Kohlenstoff-Atome oder C_2 -Hanteln substituiert, deren Lage nicht exakt bestimmt ist. Dort herum ordnen sich die Metall-Atome an, die Oktaeder oder, sofern die Substitution in zwei direkt benachbarten Reihen stattfindet, Doppeloktaeder bilden. Pro Elementarzelle treten ein Doppel- und drei Einzeloktaeder auf.

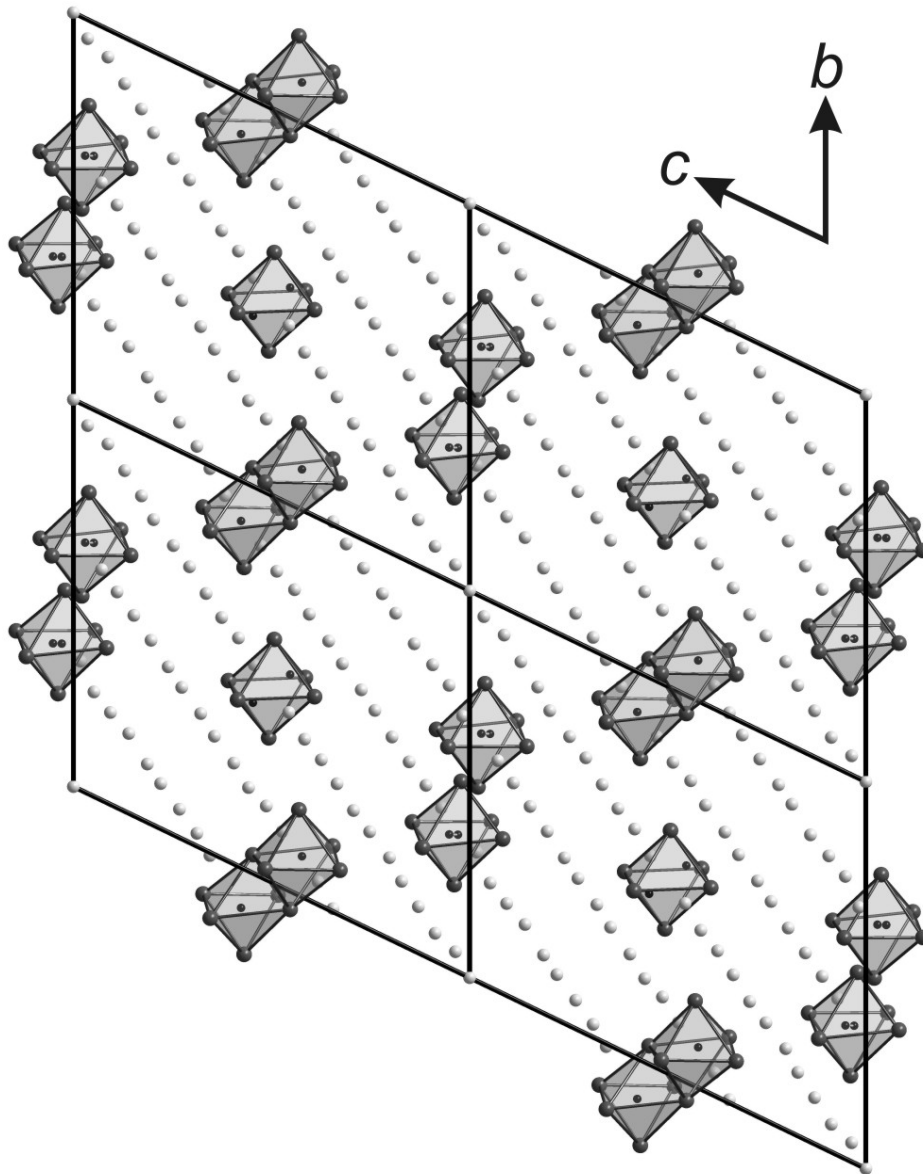


Abbildung 3.87: Projektion der vorläufigen Struktur von $Y_{38}I_{67}C_8$ entlang $[100]$

Zur Verifizierung der Struktur müsste die Verbindung mit besseren Kristallen reproduziert werden. Offenbar ist in dieser Struktur kein Stickstoff enthalten, da sich nur Oktaeder und keine Tetraeder bilden. Somit ist die Situation vergleichbar mit derjenigen der Verbindungen $Ln_{19}(C_2)_3I_{34}$, die sich ebenfalls ausschließlich aus Ansätzen mit einem zumindest geringen Stickstoff-Anteil bilden.

4. Zusammenfassung

Die große Zahl an Verbindungen metallreicher Seltenerdmetallcarbidgehalogenide und -carbidge-nitridhalogenide mit interstitiellen Kohlenstoff- und Stickstoff-Atomen konnte um einige neue Vertreter bereichert werden, die teilweise überraschende Details in ihrer Struktur aufweisen. In dieser Arbeit werden acht neue Strukturen vorgestellt und beschrieben. Bei zwei von ihnen sowie zwei weiteren, die als unaufgeklärte Strukturen der Vollständigkeit halber hinzugefügt wurden, sind noch nicht alle Details bekannt. Neben der Synthese und Charakterisierung der Verbindungen bilden die röntgenografischen und transmissionselektronen-mikroskopischen Untersuchungen der luftempfindlichen Substanzen einen wesentlichen Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit.

Während der Untersuchung einer umfassenden homologen Reihe oktaedrischer Cluster, $Ln_{4n+2}(C_2)_nX_{5n+5}$, konnten isostrukturelle Verbindungen charakterisiert und an den ersten drei Gliedern eine Systematik in deren Struktur und Zellparametern abgeleitet werden. Auf dieser Grundlage wurde das nächste Glied der Reihe berechnet und simuliert. Diese Analyse lieferte jedoch eine Argumentation gegen die Existenz höherer Homologen, da zumindest die Einhaltung der postulierten Gesetzmäßigkeiten aus sterischen Gründen nicht möglich ist.

Mit der Verbindung $Pr_{10}(C_2)_2Br_{16}$ wurde eine fünfte Variante für eine Struktur mit diskreten Doppeloktaedern gefunden, deren vergleichsweise große Elementarzelle zwei über ein externes Inversionszentrum verknüpfte Doppeloktaeder enthält. Bei den bisher bekannten Strukturen befand sich dieses entweder im Zentrum der Doppeloktaeder, oder es lagen zwei kristallografisch verschiedene Einheiten vor. Hochauflösende Elektronenmikroskopie konnte die Struktur in allen Details bestätigen.

Eine weitere neue Verbindung, $SE_{19}(C_2)_3I_{34}$, die mit Yttrium und Gadolinium realisiert werden konnte, enthält isolierte Oktaeder und diskrete, oktaedrisch von Iod-Atomen umgebene SE -Atome, die unterbesetzt auftreten. Eine hochaufgelöste elektronen-mikroskopische Aufnahme gab den Hinweis auf die zugrundeliegende Fehlordnung durch abweichende Reihung der Strukturelemente, die zu defekten Kristallen führt, welche infolgedessen hohe Restelektronendichten und R -Werte aufweisen. An dieser Stelle hat sich die Elektronenmikroskopie als äußerst nützlich für die Aufklärung der Realstruktur erwiesen.

Die Verbindung mit der komplexesten Struktur der gesamten Arbeit wurde annähernd zu $Ln_{10}C_4I_{14}$ bestimmt und konnte nicht vollständig aufgeklärt werden. Ihre vergleichsweise große, orthorhombische Elementarzelle enthält verschieden-dimensionale Verbände der SE -Atome, die eine Stapelfehlordnung bilden. Es liegen unterbrochene, unterbesetzte Schichten, unendliche Einzeloktaederketten und diskrete Dreifachoktaeder in der Struktur vor. Bereits in den

Schichtaufnahmen der Röntgenbeugung kann man charakteristische diffuse Stäbe erkennen. Infolge der problematischen Abgrenzung zwischen Bragg-Reflexen und diffusen Anteilen erhält man keinen präzisen Datensatz, so dass aus der Verfeinerung Unterbesetzungen, Restelektronendichten und mäßige R -Werte resultieren. Im Elektronenmikroskop ist die Verbindung extrem strahlempfindlich und erlaubt keinerlei verwendbare Hochauflösungsbilder.

Als ein neues Themengebiet konnten Seltenerdmetallcarbidhalogenide etabliert werden, deren interstitielle Kohlenstoff-Atome sich statt in der üblichen oktaedrischen in einer tetraedrischen Metallumgebung befinden. Es konnten sowohl Verbindungen mit kantenverknüpften als auch mit isolierten Tetraedern in dieser Substanzklasse gefunden werden. Eine entsprechende homologe Reihe, $Ln_{2n+2}Cl_{2n+6}C_n$, wurde bereits postuliert. Ihnen allen ist gemeinsam, dass die Kristalle transparent und farbig sind. Sie sind elektrisch nichtleitend und bis auf zwei Verbindungen elektronenpräzise.

Die Verbindung $SE_6C_2Cl_{10}$ wurde mit Praseodym und Cer synthetisiert. Ihre Struktur enthält kantenverknüpfte und durch Chlor-Atome verknüpfte Doppeltetraeder. Diese sind stufenförmig angeordnet im Gegensatz zur gemischt-besetzten Verbindung $Pr_5C_2Cl_5Br_5$; dort sind sie linear ausgerichtet. Bei letzterer können die Halogenlagen als Splitpositionen verfeinert werden, wobei die sich ergebenden Abstände gegenüber den Metallpositionen mit dem Bindungsordnung-Bindungsstärke-Modell konform sind.

Als erstes Beispiel für eine Struktur mit isolierten, Kohlenstoff-zentrierten Ln_4 -Tetraedern wurde die Verbindung Ce_4CCl_8 gefunden. Sie lässt sich im monoklinen System beschreiben und enthält verschiedene Reihen aus Einzeltetraedern, die über Chlor-Atome miteinander verknüpft sind. Die transparenten Kristalle sind elektronenpräzise und elektrisch isolierend. Physikalische Messungen haben weiterhin gezeigt, dass Ce_4CCl_8 paramagnetisches Verhalten besitzt. Mittels Elektronenmikroskopie konnte die Struktur mit einer Vielzahl an Beugungsbildern verschiedener Pole und anhand der Hochauflösung bestätigt werden.

Ebenfalls isolierte Tetraeder enthält die Verbindung Pr_5CX_{10} , die als Chlorid, Bromid und als Mischkristall mit beiden Halogenen synthetisiert werden konnte. Zusätzlich zu den Tetraedern liegen isolierte Praseodym-Atome vor, welche neunfach von Iod-Atomen koordiniert werden. Sämtliche Kristalle treten als systematische Ebenenzwillinge in der azentrischen Raumgruppe $P3$ auf. Während umfassender TEM-Untersuchungen erhielt man perfekte Beugungs- und Hochauflösungsbilder nahezu aller Hauptpole, welche die Struktur bestätigen. Obwohl die Kristalle transparent-grüne Farbe besitzen, ist die Verbindung nicht wie erwartet elektronenpräzise, sondern besitzt ein Überschusselektron und stellt damit das erste Beispiel in diesem System dar. Die Charakterisierung wurde um physikalische Messungen der Leitfähigkeit und der magnetischen Eigenschaften ergänzt.

Es konnte noch eine dritte Verbindung gefunden werden, deren trikline Struktur ausschließlich isolierte Ln_4 -Tetraeder enthält und einige Kanäle aufweist. Es handelt sich um die ausschließlich als Mischkristall auftretende Verbindung $Pr_8C_2(Cl,Br)_{14}$, das zweite Beispiel für ein transparentes Seltenerdmetallcarbidgehalogenid mit überschüssigen Elektronen.

Auf dem Gebiet der Seltenerdmetallcarbidgehalogenide waren bislang vier verschiedene Strukturen bekannt, drei davon vollständig aufgeklärt. Es gelang nun, die weitgehend unbekannt als isostrukturelle Cer-Verbindung herzustellen und zu untersuchen. Zudem wurde im selben Ansatz eine zuvor postulierte Verbindung mit verwandter Struktur gefunden. Beide enthalten die für die Carbidgehalogenide typischen, unendlichen Stränge aus kantenverknüpften Kohlenstoff-zentrierten Oktaedern und Stickstoff-zentrierten Tetraedern. Der Unterschied besteht in der Fehlordnung dieser Stränge. Während sich bei $\alpha-Ce_6I_9C_2N$ auf den Ecken der Elementarzelle dreifach fehlgeordnete Stränge befinden und die übrigen Stränge eine feste Orientierung einnehmen, ist bei der β -Phase die Elementarzelle verdoppelt, da noch eine zusätzliche Fehlordnungsvariante in jeder vierten Reihe auftritt. Darin können die Stränge zwei verschiedene Orientierungen einnehmen. Der Strukturklärung ging der ursprüngliche Nachweis durch Hochauflösungsaufnahmen an der isotypen Lanthan-Verbindung voraus.

5. Summary

The large number of existing metal-rich rare-earth carbide halides and carbide nitride halides with interstitial carbon and nitrogen atoms could be enriched by several new examples. Their structural properties are based on octahedral and tetrahedral units in varying constitution. In this work eight new compounds are presented and described. Beside the syntheses and characterisation of the compounds, the X-ray diffraction and transmission electron microscopy investigations play an important role in the present thesis.

During the investigation of an extended homologues row with octahedral clusters some isostructural compounds were characterised. It was possible to postulate a systematic tendency in the structures and the cell parameters of the first three members. On this basis the next member of this row was calculated and simulated. However this analysis disagrees with the existence of higher homologues referring to this system because of sterical reasons within the structure.

With the new compound $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{16}$, a fifth variant of a structure built of discrete double octahedra was found. The relatively large unit cell of this compound exhibits two double octahedra, linked via an external centre of symmetry. In all structures known before, it was located in the centre of the double octahedra, or two crystallographic different units appeared instead. High resolution TEM confirmed the structure in all details.

Another new compound was synthesised with yttrium and gadolinium. $\text{SE}_{19}(\text{C}_2)_3\text{I}_{34}$ contains isolated octahedra and discrete yttrium atoms octahedrally surrounded by iodine atoms exhibiting a deficiency. A high resolution electron microscopic image gave the indication for the underlying disorder caused by varying sequence of the structural units. This disorder produces crystals with defects, which have high residual electron densities and R-values. In this case, the electron microscopy showed its high potential to explain the real structure of a compound.

The compound with most complex structure of this work was found to be approximately $\text{Ln}_{10}\text{C}_4\text{I}_{14}$ and could not be refined completely. Its relatively large, orthorhombic unit cell contains different-dimensional assemblies of rare-earth atoms that undergo a stacking disorder. The structure is built of interrupted and deficient layers, infinite chains of single octahedra and discrete triple octahedra. The layers of the diffraction patterns already show diffuse streaks in two directions forming a characteristic pattern. Due to problems of differentiation and integration of the Bragg peaks and the diffuse scattering, it was not possible to generate a precise data set. So the refinement exhibits deficiencies, residual electron densities and high R-values. The compound showed to be beam sensitive in the TEM, thus no useful high resolution images were recorded.

As a completely new topic rare-earth carbide halides with interstitial carbon atoms in a tetrahedral surrounding instead of the normal octahedral surrounding have been established.

Their crystal structures exhibit edge-sharing as well as discrete tetrahedra within this class of substances. A homologous row for these compounds has been postulated. They have transparent and coloured crystals in common, non-conducting properties and, except two of them, they are electron precise.

The compound $RE_6C_2Cl_{10}$ was prepared with praseodymium and cerium. Its structure contains edge-sharing double tetrahedra, stepwise staggered and connected via chlorine atoms. In contrast they are straight aligned in the mixed compound $Pr_5C_2Cl_5Br_5$. In this case, it is possible to differ between both halogen atoms in the mixed positions and assign them according to the model of bondlength – bondstrength.

As the first example for a structure with isolated, carbon-centred RE_4 tetrahedra Ce_4CCl_8 was yielded. The structure can be described within the monoclinic system and is formed of different rows of twisted single tetrahedra, which are bridged via chlorine atoms to each other. The crystals are transparent and electrical insulators and magnetical measurements showed its paramagnetic behaviour. Via electron microscopy the structure could be verified with several diffraction patterns of different zone axes and with high resolution images.

Another compound containing isolated single tetrahedra, Pr_5CX_{10} , was synthesized as the chloride, bromide and a mixed crystal. In addition to each tetrahedron an isolated praseodymium atom occurs, that is coordinated by nine iodine atoms. All investigated crystals occur as systematic twins in the acentric space group $P3$. During TEM investigations perfect diffraction patterns and HR images of many zone axes were recorded, confirming the structure.

Although the crystals are transparent green in colour, the compound is not electron precise, containing an excess electron, which is the first exception in this system. Physical measurements of conductivity and magnetic properties supplemented the characterization and indicated electrical insulating, paramagnetic behaviour.

It was possible to synthesise a third related compound, whose triclinic structure exclusively contains isolated RE_4 tetrahedra beside some channels in between. The compound $Pr_8C_2(Cl,Br)_{14}$ was only found as the mixed crystal and is so far the second example for a transparent rare-earth carbide halide with excess electrons.

In the field of the rare-earth carbide nitride halides four different structures were known by now, three of them were completely clarified. The isostructural cerium compound of the unknown phase was synthesised and refined. Furthermore within the same synthesis another structural related compound was yielded. Both of them contain the typical infinite chains of edge-sharing carbon-centred octahedra and nitrogen-centred tetrahedra. The difference occurs in the kind of disorder of the chains. In the case of the so called α -phase of $Ce_6I_9C_2N$ just the chains located

around the corners of the unit cell are three-times disordered, while all other chains have a constant orientation. In contrast, the unit cell of the β -phase is doubled because a third disorder variant occurs in every fourth row. Those chains perform only two different orientations. Originally, the isostructural lanthanum compound was established via high resolution images and afterwards prepared as a single crystal.

6. Literatur

- [1] A. Simon, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 1.
- [2] C. Brosset, *Arkiv for Kemi, Mineralogi, Geologi* **1945**, *20A*, 7.
- [3] P.A. Vaughan, J.H. Sturdivant, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5477.
- [4] H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 833.
- [5] A. Simon, *Chemie in unserer Zeit* **1976**, *10*, 1.
- [6] A. Simon, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 159.
- [7] A. Simon in *Solid State Chemistry Compounds*, Eds.: A. K. Cheetham and P. Day, Clarendon Press, Oxford, **1992**, 112.
- [8] A. Simon in Ed. G. Schmid, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1994**, 371.
- [9] S.J. Hibble, A.K. Cheetham, A.R.L. Bogle, H.R. Wakerley, D.E. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3295.
- [10] R. Dronskowski, A. Simon, *Angew. Chem.* **1989**, *110*, 775.
- [11] G.L. Schimek, D.E. Nagaki, R.E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1259.
- [12] E. Fais, H. Borrmann, Hj. Mattausch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1178.
- [13] R. Dronskowski, Hj. Mattausch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1397.
- [14] C.C. Torardi, R.E. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3963.
- [15] Hj. Mattausch, A. Simon, E.-M. Peters, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3428.
- [16] A. Simon, W. Mertin, Hj. Mattausch, R. Gruehn, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 831; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 845.
- [17] Hj. Mattausch, H. Borrmann, R. Eger, R. K. Kremer, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1889.
- [18] Hj. Mattausch, H. Borrmann, R. Eger, R. K. Kremer, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 931.
- [19] H.L. Krauss, H. Stach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *366*, 34.
- [20] G. Meyer, P. Ax, *Mater. Res. Bull.* **1982**, *17*, 1447.
- [21] K. Ahn, B. J. Gibson, R. K. Kremer, Hj. Mattausch, A. Stolovits, A. Simon, *J. Phys. Chem.* **1999**, *B103*, 5446.
- [22] M. D. Lyntaya, A. B. Goucharuk, *Zh. Prikl. Khim.* **1971**, *44*, 1410.
- [23] Hj. Mattausch, W. Schramm, R. Eger, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *530*, 43.
- [24] R. Pöttgen, T. Gulden, A. Simon, *GIT-Laborfachzeitschrift* **1999**, *34*, 133.
- [25] E. Pascher, persönliche Mitteilung, **2009**.
- [26] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* **1970**, *3*, 11.
- [27] raytest Isotopenmessgeräte, *TINA 2.10g*, **1993**.
- [28] *X-Area V. 1.49*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2008**.
- [29] G. M. Sheldrick, *XPREP - Data Preparation and Reciprocal Space Exploration, Version 5.05*, Siemens Analytical X-ray Instruments, **1996**.
- [30] G. M. Sheldrick, *SHELXS, Program for the Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen, Göttingen (Germany), **1997**.
- [31] G. M. Sheldrick, *SHELXL, Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, Göttingen (Germany), **1997**.

- [32] X-RED32 1.26, X-SHAPE2 2.05, *Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction*, Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt (Germany), **2004**.
- [33] Robert H. Blessing, *Acta Cryst.* **1995**, *A51*, 33.
- [34] K. Brandenburg, H. Putz, *Diamond, Version 3.If*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2008**.
- [35] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *JANA2006 - Structure Determination Software Programs*, Institut für Physik, Prag, **2006**.
- [36] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook in Material Science*, Plenum Press, New York 1996.
- [37] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1993.
- [38] R. Grünh, R. Roß, *Chemie in unserer Zeit* **1987**, *21*, 194.
- [39] R. Grünh, H. Groh, *Umschau* **1984**, *84*, 55.
- [40] E. Ruska, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 611.
- [41] S. Kikuchi, *Jap. J. Phys.* **1928**, *5*, 23.
- [42] P. Jeitschko, A. Simon, R. Ramlau, Hj. Mattausch, *Europ. Microscopy Microanal.* **1997**, *46*, 21.
- [43] P. Jeitschko, A. Simon, R. Ramlau, Hj. Mattausch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1447.
- [44] J. M. Cowley, *Diffraction Physics*, North Holland, Amsterdam 1975.
- [45] P. A. Stadelmann, *Ultramicroscopy* **1987**, *21*, 131.
- [46] P. Oleynikov, *Emap*, V.1.0.0.8, Stockholm, Sweden, **2007**.
- [47] T.E. Weirich, *Dissertation*, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart 1996.
- [48] Hj. Mattausch, C. Hoch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1423.
- [49] Hj. Mattausch, A. Simon, L. Kienle, C. Hoch, C. Zheng, R. K. Kremer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1661.
- [50] Hj. Mattausch, M. C. Schaloske, C. Hoch, C. Zheng, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 491.
- [51] L. Kienle, M. C. Schaloske, Hj. Mattausch, V. Duppel, A. Simon, *Solid State Sci.* **2008**, *10*, 401.
- [52] S. Satpathy, O.K. Andersen, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2604.
- [53] Hj. Mattausch, M. C. Schaloske, C. Hoch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 498.
- [54] A. Simon, E. Warkentin, R. Masse, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1071; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 1013.
- [55] Hj. Mattausch, E. Warkentin, O. Oeckler, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2117.
- [56] M. C. Schaloske, Hj. Mattausch, L. Kienle, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1493.
- [57] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, New York 1996, S. 62.
- [58] D.S. Dudis, J.D. Corbett, S.-J. Hwu, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3434.
- [59] L. Kienle, M. Lukachuk, V. Duppel, Hj. Mattausch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1708.
- [60] O. Oeckler, L. Kienle, Hj. Mattausch, A. Simon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4257.
- [61] O. Oeckler, L. Kienle, Hj. Mattausch, O. Jarchow, A. Simon, *Z. Kristallogr.* **2003**, *218*, 321.
- [62] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 786.

- [63] L. Palatinus, *Superflip - User manual*, Lausanne, **2007**.
- [64] D.S. Dudis, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1933.
- [65] A. Simon, Hj. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, Vol. 15*, Elsevier Science Publ., Amsterdam-London-New York-Tokio 1991, S. 191.
- [66] E. Warkentin, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *497*, 79.
- [67] C. Schwarz, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **1987**, *B 42*, 935.
- [68] E. Warkentin, A. Simon, *Rev. Chim. Min.* **1983**, *20*, 488.
- [69] C. Hamon, R. Marchand, Y. Laurent, J. Lang, *Bull. Soc. Fr. Mineral. & Crystallogr.* **1974**, *97*, 6.
- [70] U. Schwanitz-Schüller, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40B*, 705.
- [71] A. Simon, T. Köhler, *J. Less-Common Met.* **1986**, *116*, 279.
- [72] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1998.
- [73] Hj. Mattausch, R. K. Kremer, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 649.
- [74] Th. Schleid, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *553*, 231.
- [75] Th. Schleid, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *554*, 118.
- [76] Hj. Mattausch, A. Simon, K. R. A. Ziebeck, *J. Less-Common Met.* **1985**, *113*, 149.
- [77] F. Ueno, K. R. A. Ziebeck, Hj. Mattausch, A. Simon, *Rev. Chim. Min.* **1984**, *21*, 804.
- [78] H. J. Meyer, N. L. Jones, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2635.
- [79] Hj. Mattausch, C. Hoch, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 143.
- [80] I.D. Brown, *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. II, Academic Press, New York 1981, S. 18.
- [81] A. Simon, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 94.
- [82] P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, Interscience, New York 1956.
- [83] A.L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7.
- [84] M. Ruck, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *617*, 7.
- [85] G. Meyer, H. Mattfeld, K. Kraemer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1384.
- [86] Hj. Mattausch, H. Borrmann, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48 b*, 1828.

7. Verzeichnisse

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: <i>Bekannte Glieder der homologen Clusterreihe mit Lanthan und Cer</i>	26
Tabelle 3.2: <i>Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $Pr_{14}(C_2)_3I_{20}$</i>	28
Tabelle 3.3: <i>Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $Pr_6(C_2)I_{10}$</i>	29
Tabelle 3.4: <i>Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $Pr_6(C_2)Br_{10}$, $Pr_{10}(C_2)_2Br_{15}$ und $Pr_{14}(C_2)_3Br_{20}$</i>	30
Tabelle 3.5: <i>Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $Pr_4(C_{1.3})Br_5$ und $Pr_4(C_{1.5})Br_5$</i>	41
Tabelle 3.6: <i>Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $Pr_4(C_2)Cl_5$</i>	43
Tabelle 3.7: <i>Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $Pr_{10}(C_2)_2Br_{16}$</i>	47
Tabelle 3.8: <i>Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $Y_{19}(C_2)_3I_{34}$ und $Gd_{19}(C_2)_3I_{34}$</i>	60
Tabelle 3.9: <i>Kristalldaten und (vorläufige) Strukturverfeinerung für Phase X</i>	77
Tabelle 3.10: <i>Kristalldaten und (vorläufige) Strukturverfeinerung für $La_{10}C_xI_{14.8}$</i>	85
Tabelle 3.11: <i>Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $Y_6(C_2)I_{11}$</i>	92
Tabelle 3.12: <i>Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $Y_{10}(C_2)_2Br_{18}$</i>	94
Tabelle 3.13: <i>Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $Pr_{12}(C_2)_3Br_{17}$</i>	96
Tabelle 3.14: <i>Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Pr_3CCl_3</i>	97
Tabelle 3.15: <i>Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $Pr_6C_2Cl_5Br_5$ und $Pr_6C_2Cl_{10}$</i>	104
Tabelle 3.16: <i>Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Ce_4CCl_8</i>	118
Tabelle 3.17: <i>Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Pr_5CCl_{10} und Pr_5CBr_{10}</i>	127
Tabelle 3.18: <i>Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $Pr_8C_2(Cl,Br)_{14}$</i>	142
Tabelle 3.19: <i>Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Ce_4I_6CN</i>	148
Tabelle 3.20: <i>Kristalldaten und (vorläufige) Strukturverfeinerung für α- und β-$Ce_6I_9C_2N$</i>	151
Tabelle 3.21: <i>Kristalldaten und (vorläufige) Strukturverfeinerung für $Y_{11}I_{20}C_3$ und $Y_{38}I_{67}C_8$</i>	157

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Koordinationssphäre des zentralen M_6 -Oktaeders in der komplexen Baugruppe $[M_6X_8]$ und $[M_6X_{12}]$.	4
Abbildung 2.1: Glasapparatur mit Probenhalter zum Einschleusen luftempfindlicher Proben in das TEM	18
Abbildung 3.1: $M_6X^i_8X^a_6$ - und $M_6X^i_{12}X^a_6$ -Clustereinheiten	24
Abbildung 3.2: Projektionen der Kristallstrukturen von $Pr_6(C_2)Br_{10}$ entlang ca. $[111]$, $Pr_{10}(C_2)_2Br_{15}$ entlang $[001]$ und $Pr_{14}(C_2)_3Br_{20}$ entlang $[010]$.	31
Abbildung 3.3: Projektionen der Kristallstrukturen von $Pr_6(C_2)Br_{10}$ entlang $[121]$, $Pr_{10}(C_2)_2Br_{15}$ entlang ca. $[6 -10 3]$ und $Pr_{14}(C_2)_3Br_{20}$ entlang $[001]$.	33
Abbildung 3.4: Hochauflösungsaufnahmen mit langen Clustern (Nominalzusammensetzung $La_{14}(C_2)_3I_{20}$).	35
Abbildung 3.5: Hochauflösungsaufnahme von $La_{14}(C_2)_3I_{20}$ entlang $[-110]$, unterbrochen von vier Reihen $La_{10}(C_2)_2I_{15}$	36
Abbildung 3.6: Hochauflösungsaufnahme von $La_{14}(C_2)_3I_{20}$ entlang $[-110]$, unterbrochen von je einem Cluster mit 15 bzw. 25 Oktaedern.	37
Abbildung 3.7: Hochauflösungsaufnahme von $La_{14}(C_2)_3I_{20}$ mit Versetzung entlang $[010]$	37
Abbildung 3.8: Konstruierte Anordnung von Clustern mit vier kondensierten Oktaedern in der NaCl-Struktur	39
Abbildung 3.9: Gemittelte Struktur von $Pr_4(C_{1.3})Br_5$ als Projektion entlang $[010]$.	42
Abbildung 3.10: Struktur von $Pr_4(C_2)Cl_5$ als Projektion entlang $[100]$.	44
Abbildung 3.11: Projektion der $[110]_{NaCl}$ -Richtung von vier Doppeloktaederstrukturen	46
Abbildung 3.12: Projektion der Kristallstruktur von $Pr_{10}(C_2)_2Br_{16}$	48
Abbildung 3.13: Projektion der Kristallstruktur von $Gd_{10}(C_2)_2I_{16}$ längs $[100]$	49
Abbildung 3.14: Darstellung der Struktur von $Pr_{10}(C_2)_2Br_{16}$ als Anordnung der dichtesten Kugelpackung der Br- und C-Atome	51
Abbildung 3.15: Ausschnitt aus der unrichtigen Struktur von $Pr_{10}(C_2)_2Br_{16}$ mit verzerrten Doppeloktaedern	52
Abbildung 3.16: Simulierte im Vergleich zu den experimentellen PED-Aufnahmen für $0kl$, $h0l$ und $hk0$ von $Pr_{10}(C_2)_2Br_{16}$	54
Abbildung 3.17: Projiziertes Potential und simulierte Abbildung längs $[100]$ von $Pr_{10}(C_2)_2Br_{16}$. Experimentelle Abbildungen mit eingefügten Simulationen.	55
Abbildung 3.18: Projiziertes Potential und simulierte Abbildung längs $[010]$ von $Pr_{10}(C_2)_2Br_{16}$. Experimentelle Abbildungen mit eingefügten Simulationen.	56

Abbildung 3.19: Projiziertes Potential und simulierte Abbildung längs [001] von $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{16}$. Experimentelle Abbildungen mit eingefügten Simulationen.	58
Abbildung 3.20: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Gd}_{19}(\text{C}_2)_3\text{I}_{34}$ längs [010]	61
Abbildung 3.21: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Gd}_{19}(\text{C}_2)_3\text{I}_{34}$ längs [100]	62
Abbildung 3.22: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Gd}_{19}(\text{C}_2)_3\text{I}_{34}$ längs [1-10]	63
Abbildung 3.23: Simulierte im Vergleich zu den experimentellen PED-Aufnahmen für [100], [010], [1-10] und [-210] von Kristallen der Verbindung $\text{Y}_{19}(\text{C}_2)_3\text{I}_{34}$.	65
Abbildung 3.24: Projiziertes Potential und simulierte Abbildung längs [010] von $\text{Y}_{19}(\text{C}_2)_3\text{I}_{34}$. Experimentelle Abbildungen mit eingefügten Simulationen.	66
Abbildung 3.25: Projiziertes Potential und simulierte Abbildung längs [1-10] von $\text{Y}_{19}(\text{C}_2)_3\text{I}_{34}$. Experimentelle Abbildungen mit eingefügten Simulationen.	67
Abbildung 3.26: Projiziertes Potential und simulierte Abbildung längs [-210] von $\text{Y}_{19}(\text{C}_2)_3\text{I}_{34}$. Experimentelle Abbildungen verschiedener Kristallite mit eingefügten Simulationen.	69
Abbildung 3.27: Fourier-Transformation des Bildausschnittes in Abbildung 3.26 Mitte bei $\Delta f = +110 \text{ nm}$	70
Abbildung 3.28: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls der Phase X	73
Abbildung 3.29: Reziproker Schnitt durch $hk0$ eines Kristalls der Phase X	74
Abbildung 3.30: Reziproker Schnitt durch $h0l$ eines Kristalls der Phase X	75
Abbildung 3.31: Reziproker Schnitt durch $0kl$ eines Kristalls der Phase X	76
Abbildung 3.32: Projektion der Struktur von Phase X (Pr-Verbindung) etwa entlang [100]	78
Abbildung 3.33: Projektion einer Oktaederschicht von Phase X (Pr-Verbindung) etwa entlang [001]	79
Abbildung 3.34: Projektion der anderen Oktaederschicht von Phase X (Pr-Verbindung) etwa entlang [001]	80
Abbildung 3.35: Projektion der anderen Oktaederschicht von Phase X (La-Verbindung) etwa entlang [001]	81
Abbildung 3.36: Reziproker Schnitt (simuliert und experimentell) durch $hk0$ eines Kristalls der Phase X	83
Abbildung 3.37: Reziproker Schnitt (simuliert und experimentell) durch $h0l$ eines Kristalls der Phase X	83
Abbildung 3.38: Reziproker Schnitt (simuliert und experimentell) durch $0kl$ eines Kristalls der Phase X	84
Abbildung 3.39: Projektion einer Schicht der alternativen Struktur von Phase X entlang [001]	86

Abbildung 3.40: Projektion einer zweiten Schicht der alternativen Struktur von Phase X entlang [001]	86
Abbildung 3.41: SAED-Beugungsbild von Phase X entlang c^*	88
Abbildung 3.42: HRTEM-Aufnahmen an einem Kristallit der Phase X längs c bei verschiedenen Defokuswerten	89
Abbildung 3.43: Projektion der Kristallstruktur von $Y_6(C_2)I_{11}$ entlang [100]	92
Abbildung 3.44: Projektion der Kristallstruktur von $Y_{10}(C_2)_2Br_{18}$ entlang [100]	93
Abbildung 3.45: Projektion der Kristallstruktur von $Pr_{12}(C_2)_3Br_{17}$ entlang [010]	95
Abbildung 3.46: Zentralprojektion der Kristallstruktur von Pr_3CCl_3 entlang [100]	98
Abbildung 3.47: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Gd_3NCl_6 in nicht ausgezeichneter Richtung.	99
Abbildung 3.48: Projektion der Kristallstruktur von β - $Gd_2N_xCl_3$ längs [100].	100
Abbildung 3.49: Projektion der Kristallstruktur von α - Gd_2NCl_3 längs [-210].	101
Abbildung 3.50: Projektion der Kristallstruktur von Eu_4OCl_6 längs [001].	101
Abbildung 3.51: Projektion der Kristallstruktur von $La_6C_2Br_{10}$ längs [010].	102
Abbildung 3.52: Projektion der gemittelten Kristallstruktur von $Pr_6C_2Cl_5Br_5$ auf (101).	105
Abbildung 3.53: Projektion der Kristallstruktur von $Pr_6C_2Cl_5Br_5$ mit Splitpositionen der Hal-Atome auf (101)	107
Abbildung 3.54: Darstellung der abwechselnden Orientierung der Pr_6C_2 -Gruppen	107
Abbildung 3.55: Halogensplitpositionen in Praseodym-Umgebung mit Angabe der Abstände in Å	108
Abbildung 3.56: Projektion der Kristallstruktur von $Pr_6C_2Cl_{10}$ auf (101).	109
Abbildung 3.57: Darstellung der abwechselnden Orientierung der Pr_6C_2 -Gruppen entlang $[\bar{5}0\bar{1}4\bar{5}]$	110
Abbildung 3.58: PED-Aufnahmen eines Kristalls $Pr_{12}(C_2)_3(Cl,Br)_{17}$ mit dazugehörigen Simulationen	111
Abbildung 3.59: SAED-Aufnahme eines defektfreien Kristallbereichs von $Pr_6C_2Cl_5Br_5$	112
Abbildung 3.60: Abbildung von (amorphem) $Pr_6C_2Cl_5Br_5$ vor und nach Bestrahlung	114
Abbildung 3.61: Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von $Pr_6C_2Cl_5Br_5$ nach Honda-Owen-Extrapolation für hohe Felder	116
Abbildung 3.62: Projektion der Kristallstruktur von Ce_4CCl_8 entlang [010]	118
Abbildung 3.63: Projektion der Kristallstruktur von Ce_4CCl_8 entlang [101]	119
Abbildung 3.64: Experimentelle PED-Aufnahmen von Ce_4CCl_8 verglichen mit den Simulationen für acht verschiedene Richtungen	121

Abbildung 3.65: Projiziertes Potential und simuliertes HRTEM-Bild entlang [110] von Ce_4CCl_8 . Experimentelle Aufnahmen mit eingefügten Simulationen.	122
Abbildung 3.66: PED-Aufnahme eines verwachsenen Kristalls von Ce_4CCl_8	123
Abbildung 3.67: Inverse molare magnetische Suszeptibilität von Ce_4CCl_8	125
Abbildung 3.68: Projektion der Kristallstruktur von Pr_5CCl_{10} längs [001]	127
Abbildung 3.69: Projektion der Kristallstruktur von Pr_5CCl_{10} längs [010]	128
Abbildung 3.70: Koordinationspolyeder um das isolierte Praseodym-Atom aus neun Chlor- Atomen.	129
Abbildung 3.71: Projektion der Kristallstruktur von $Pr_5C(Cl,Br)_{10}$ entlang [001]	130
Abbildung 3.72: Halogensplitpositionen in Pr-Umgebung mit Angabe der Abstände in Å	131
Abbildung 3.73: Experimentelle PED-Aufnahmen von Pr_5CCl_{10} im Vergleich zu den simulierten für [001], [100], [101] und [210].	132
Abbildung 3.74: Projiziertes Potential und simulierte Hochauflösung längs [100] von Pr_5CCl_{10} . Experimentelle Abbildungen mit eingefügten Simulationen.	134
Abbildung 3.75: Projiziertes Potential und simulierte Hochauflösung längs [010] von Pr_5CCl_{10} . Experimentelle Abbildungen mit eingefügten Simulationen.	135
Abbildung 3.76: Projiziertes Potential und simulierte Hochauflösung längs [011] von Pr_5CCl_{10} . Experimentelle Abbildungen mit eingefügten Simulationen.	137
Abbildung 3.77: Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von Pr_5CCl_{10}	140
Abbildung 3.78: Projektion der Kristallstruktur von $Pr_8C_2(Cl,Br)_{14}$ entlang [100]	143
Abbildung 3.79: Projektion der Kristallstruktur von $Pr_8C_2(Cl,Br)_{14}$ entlang [010]	143
Abbildung 3.80: Projektion der Struktur von $Y_7I_{12}C_2N$ auf (010)	146
Abbildung 3.81: Projektion der Struktur von Ce_4I_6CN auf (001)	149
Abbildung 3.82: Projektion der Struktur von $\alpha-Ce_6I_9C_2N$ entlang [001]	152
Abbildung 3.83: Experimentelle Hochauflösungsbilder mit angefügter Simulation der α - und der β -Phase von $Y_6I_9C_2N$ mit jeweiliger Struktur darüber bzw. darunter längs [100]	154
Abbildung 3.84: Projektion der Struktur von $\beta-Ce_6I_9C_2N$ entlang [001]	155
Abbildung 3.85: Projektion der erweiterten Elementarzelle von $Y_{11}I_{20}C_3$ entlang einer nicht ausgezeichneten Richtung	158
Abbildung 3.86: Projektion zweier benachbarter Dreifachoktaeder von $Y_{11}I_{20}C_3$ entlang einer nicht ausgezeichneten Richtung	159
Abbildung 3.87: Projektion der vorläufigen Struktur von $Y_{38}I_{67}C_8$ entlang [100]	160

Verzeichnis der vorgestellten Strukturen

Verbindung	Kapitelnummer	CSD-Nummer (falls vorhanden)
$\text{Pr}_{14}(\text{C}_2)_3\text{I}_{20}$	3.1.2.	418363
$\text{Pr}_6(\text{C}_2)\text{I}_{10}$	3.1.2.	
$\text{Pr}_6(\text{C}_2)\text{Br}_{10}$	3.1.2.	420331
$\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{15}$	3.1.2.	420332
$\text{Pr}_{14}(\text{C}_2)_3\text{Br}_{20}$	3.1.2.	420333
$\text{Pr}_4(\text{C}_{1.3})\text{Br}_5$	3.1.2.	418342
$\text{Pr}_4(\text{C}_{1.5})\text{Br}_5$	3.1.2.	418341
$\text{Pr}_4(\text{C}_2)\text{Cl}_5$	3.1.2.	418384
$\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{16}$	3.1.3.	418975
$\text{Y}_{19}(\text{C}_2)_3\text{I}_{34}$	3.1.4.	421057
$\text{Gd}_{19}(\text{C}_2)_3\text{I}_{34}$	3.1.4.	421058
$\text{La}_{10}\text{C}_x\text{I}_{14.1}$ (Phase X)	3.1.5.	
$\text{Pr}_{10}\text{C}_x\text{I}_{13.9}$ (Phase X)	3.1.5.	
$\text{Y}_6(\text{C}_2)\text{I}_{11}$	3.1.6.	
$\text{Y}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{18}$	3.1.6.	
$\text{Pr}_{12}(\text{C}_2)_3\text{Br}_{17}$	3.1.6.	418974
Pr_3CCl_3	3.1.6.	
$\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_5\text{Br}_5$	3.2.2.	418756
$\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10}$	3.2.2.	418755
Ce_4CCl_8	3.2.3.	419849
$\text{Pr}_5\text{CCl}_{10}$	3.2.4.	
$\text{Pr}_5\text{CBr}_{10}$	3.2.4.	
$\text{Pr}_8\text{C}_2(\text{Cl},\text{Br})_{14}$	3.2.5.	
$\text{Ce}_4\text{I}_6\text{CN}$	3.3.3.	
$\alpha\text{-Ce}_6\text{I}_9\text{C}_2\text{N}$	3.3.3.	
$\beta\text{-Ce}_6\text{I}_9\text{C}_2\text{N}$	3.3.3.	

8. Anhang

8.1. Ergänzende Abbildungen

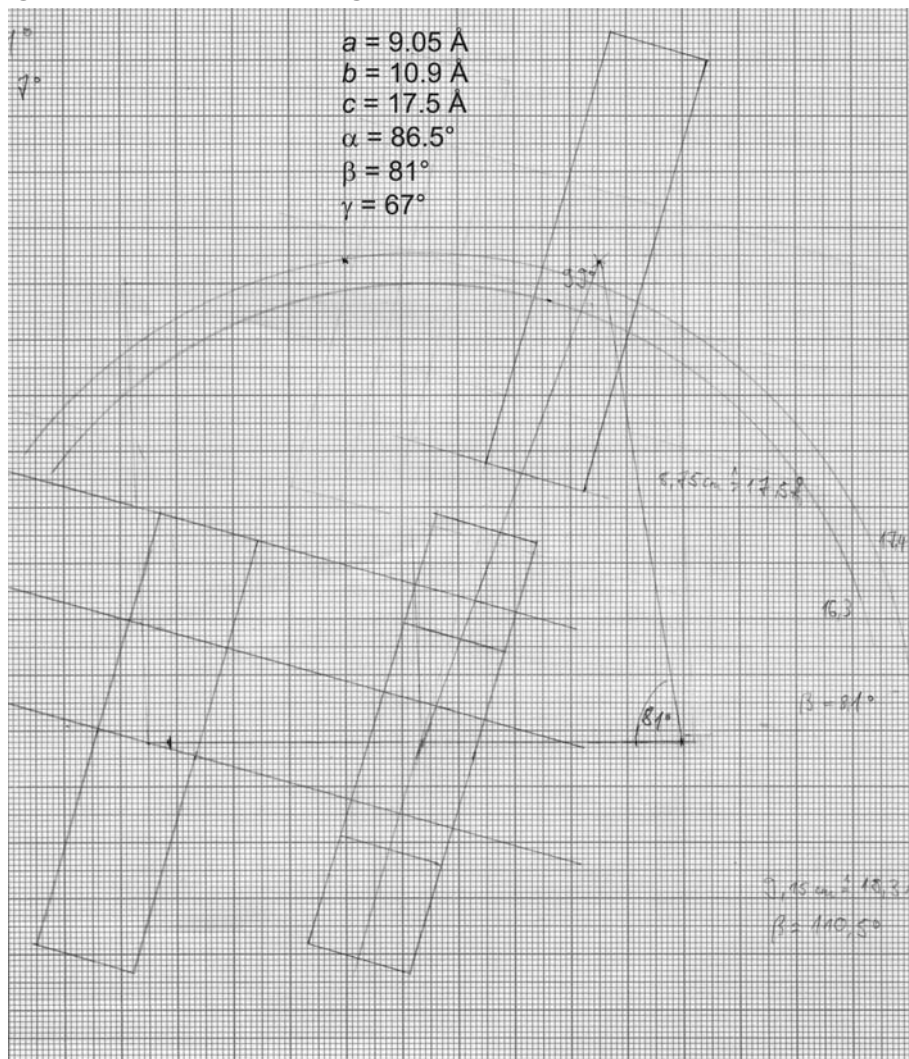


Abbildung A-1.1: Zeichnung zur Ermittlung der dritten Achslänge für die hypothetische Verbindung $\text{Pr}_{18}(\text{C}_2)_4\text{Br}_{25}$

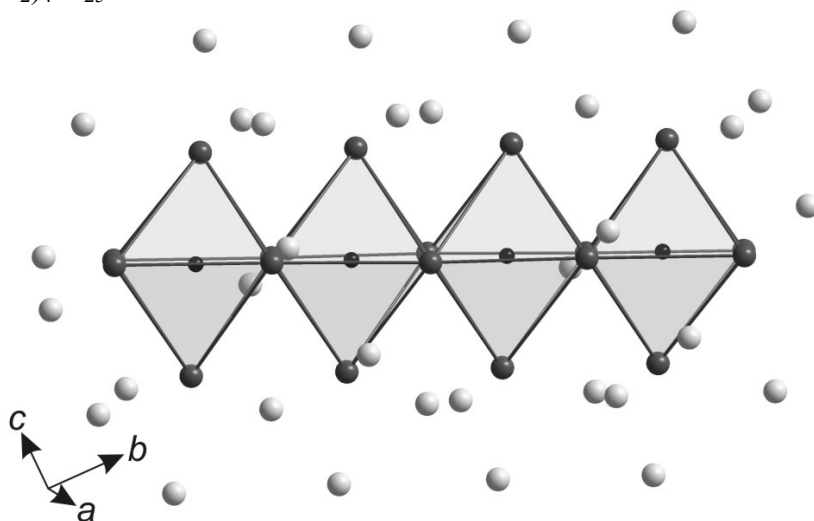


Abbildung A-1.2: Ausschnitt aus der zeichnerisch erstellten Struktur für die hypothetische Verbindung $\text{Pr}_{18}(\text{C}_2)_4\text{Br}_{25}$

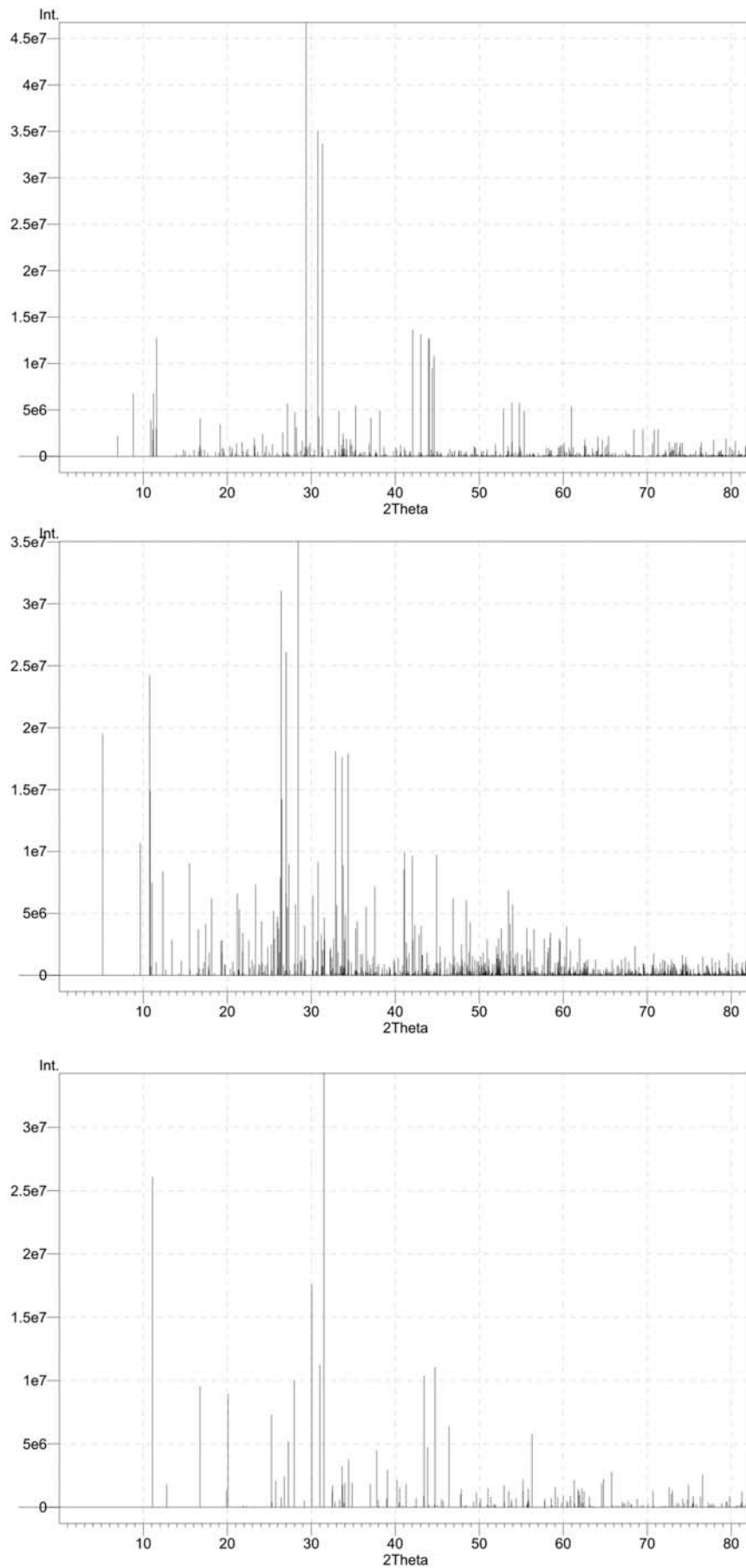


Abbildung A-1.3: Simuliertes Diffraktogramm für die hypothetische Verbindung Pr₁₈(C₂)₄Br₂₅ (Mitte) im Vergleich zu den experimentellen von Pr₁₄(C₂)₃Br₂₀ (oben) bzw. Pr₄(C_{1.5})Br₅ (unten)

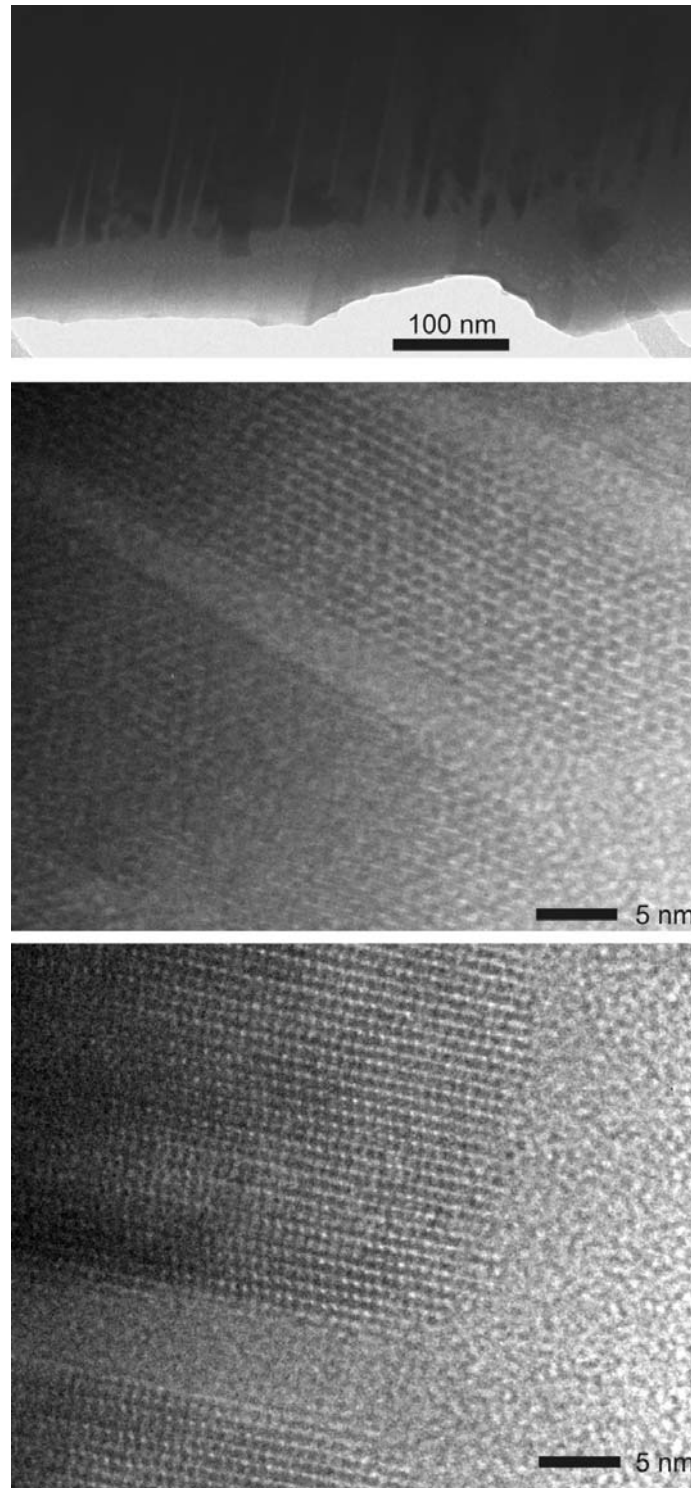


Abbildung A-1.4: Oben: Hellfeldabbildung von $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{16}$ zur Demonstration der rasch einsetzenden Strahlenschädigung, Zonenachse [100], Mitte: dto. Hochaufgelöste Abbildung, unten: dto. aber Zonenachsenorientierung [010].

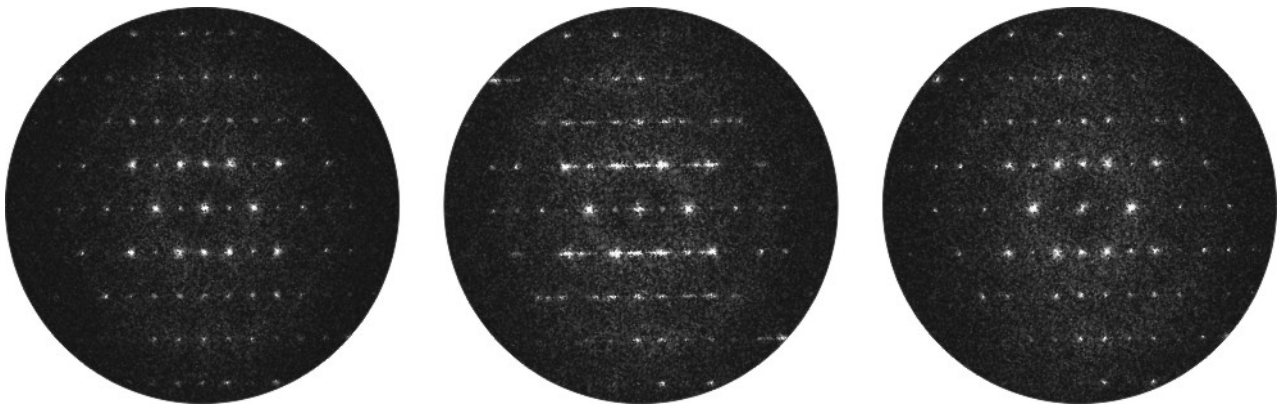


Abbildung A-1.5: Fourier-Transformierte von kreisförmigen Ausschnitten der hochaufgelösten Abbildung mit lamellaren Defekten (**Abbildung 3.18** unten). Die Fourier-Transformierten wurden jeweils in einem Ausschnitt des Originalbildes links, in der Mitte und rechts berechnet.

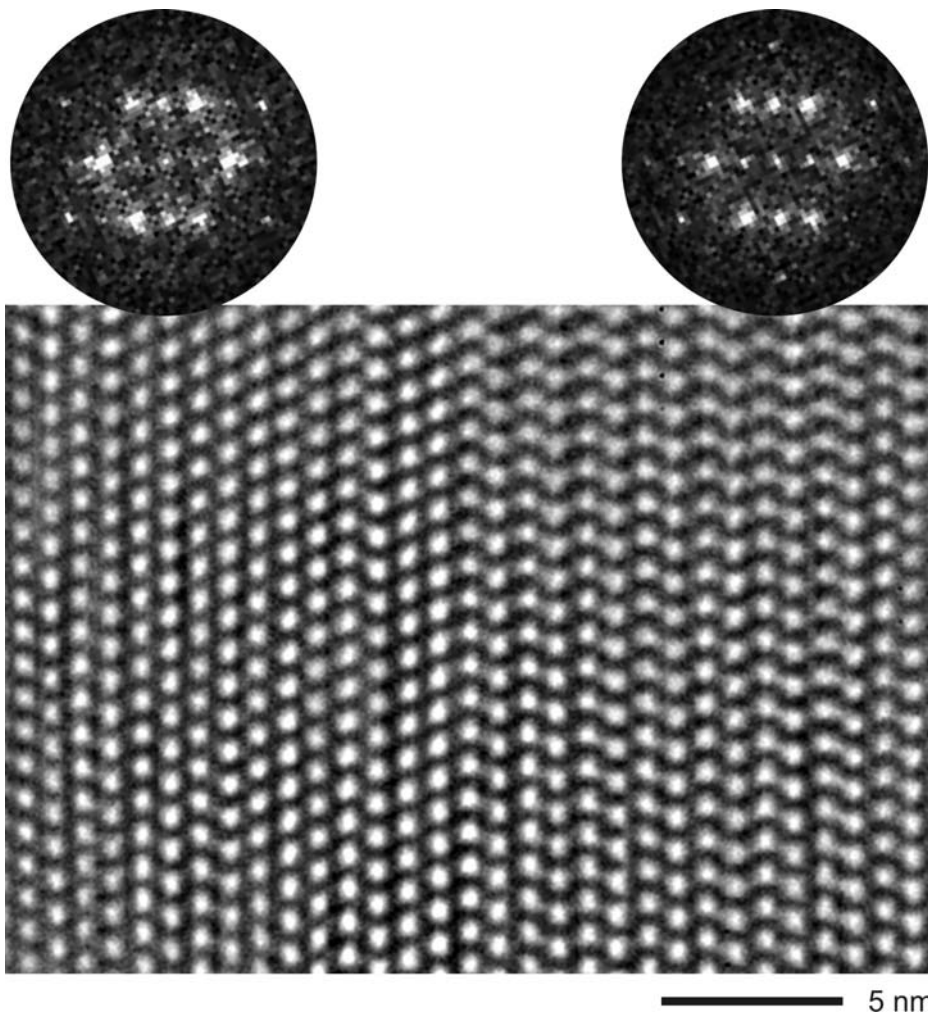


Abbildung A-1.6: Lamellare Verwachsung von $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{16}$, Zonenachse [010], mit beigefügten Fourier-Transformierten berechnet in kreisförmigen Ausschnitten der Abbildung (links bzw. rechts).

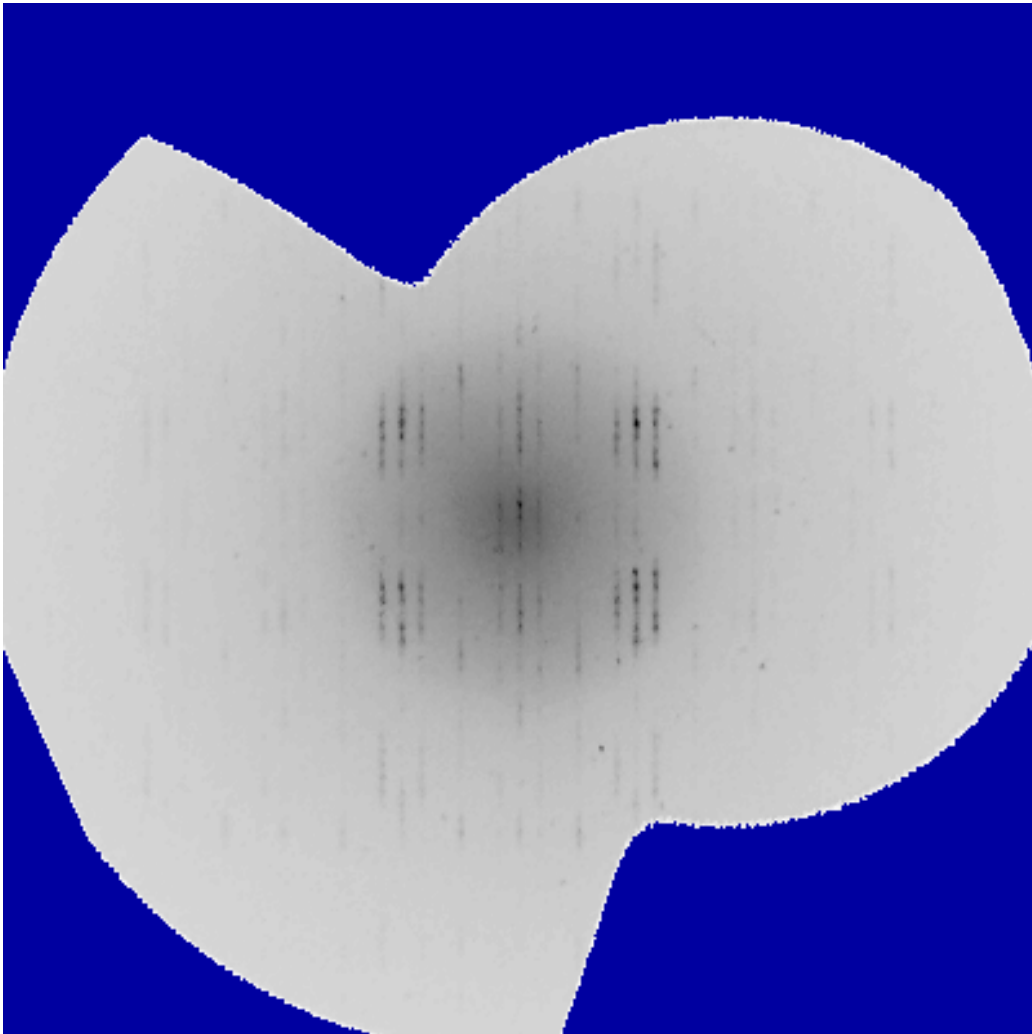


Abbildung A-1.7: Reziproker Schnitt durch $1kl$ eines Kristalls der Phase X (k horizontal, l vertikal)

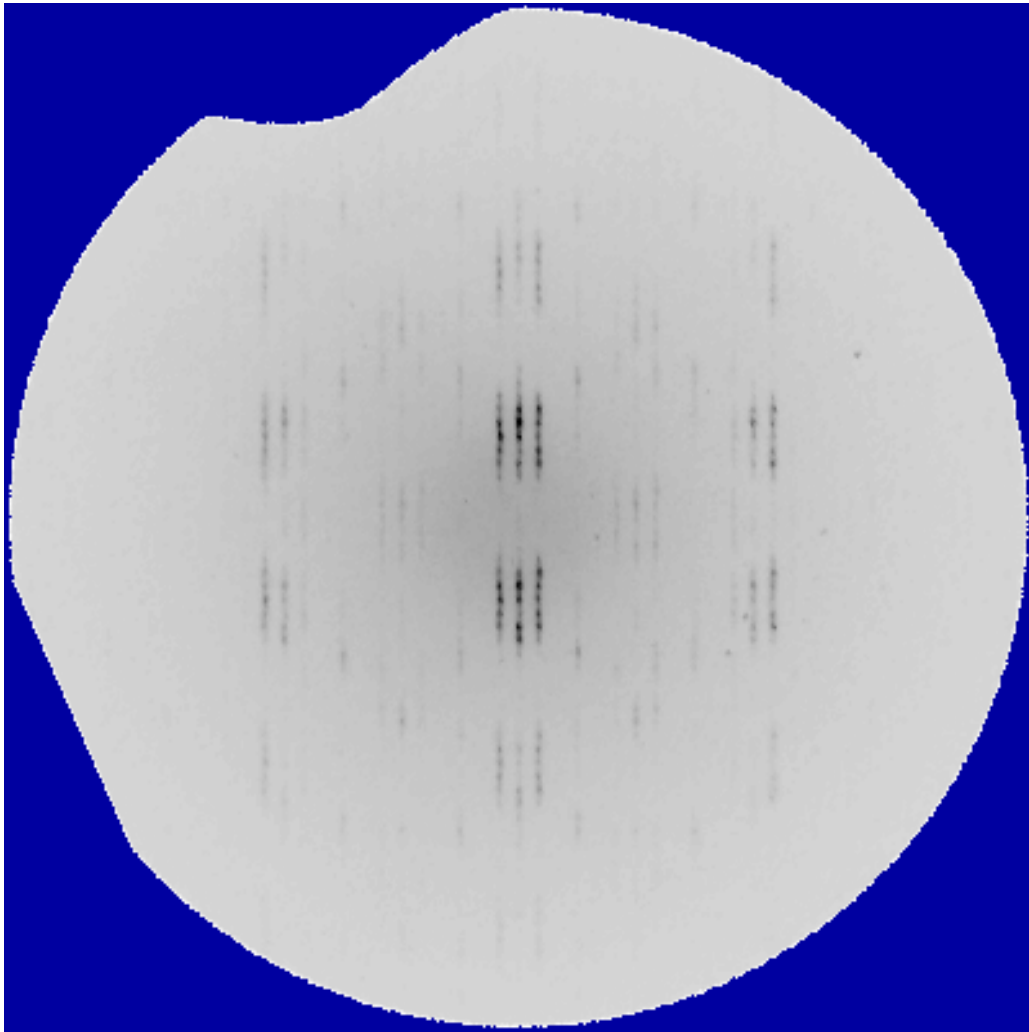


Abbildung A-1.8: Reziproker Schnitt durch $3kl$ eines Kristalls der Phase X (k horizontal, l vertikal)

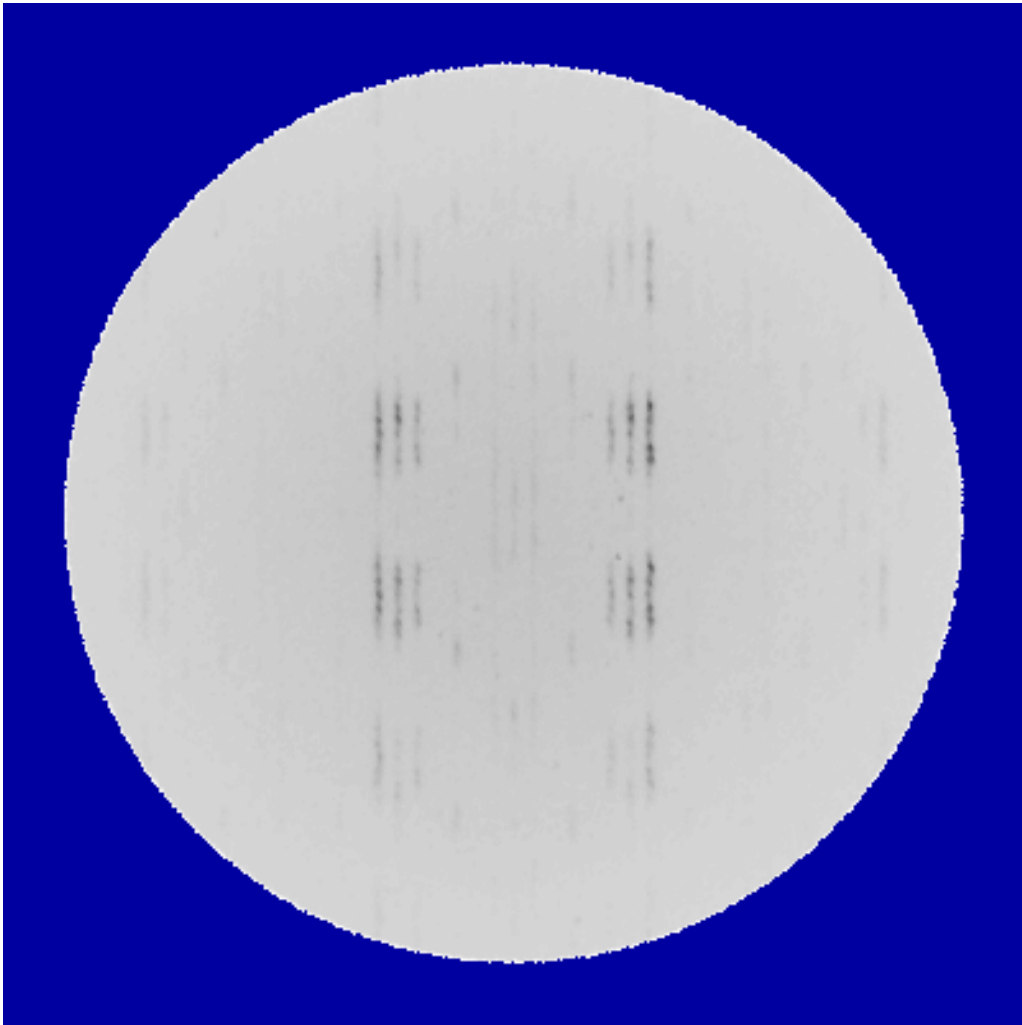


Abbildung A-1.9: Reziproker Schnitt durch $5kl$ eines Kristalls der Phase X (k horizontal, l vertikal)

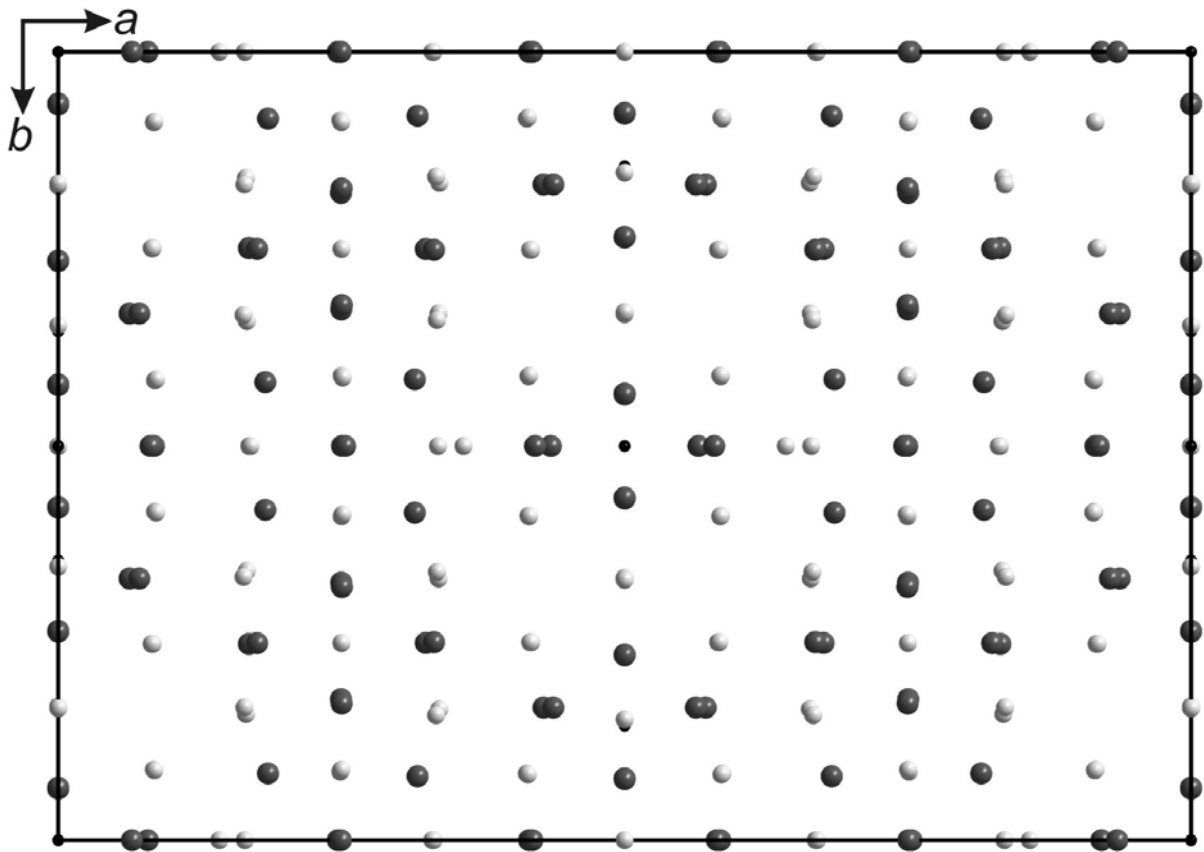
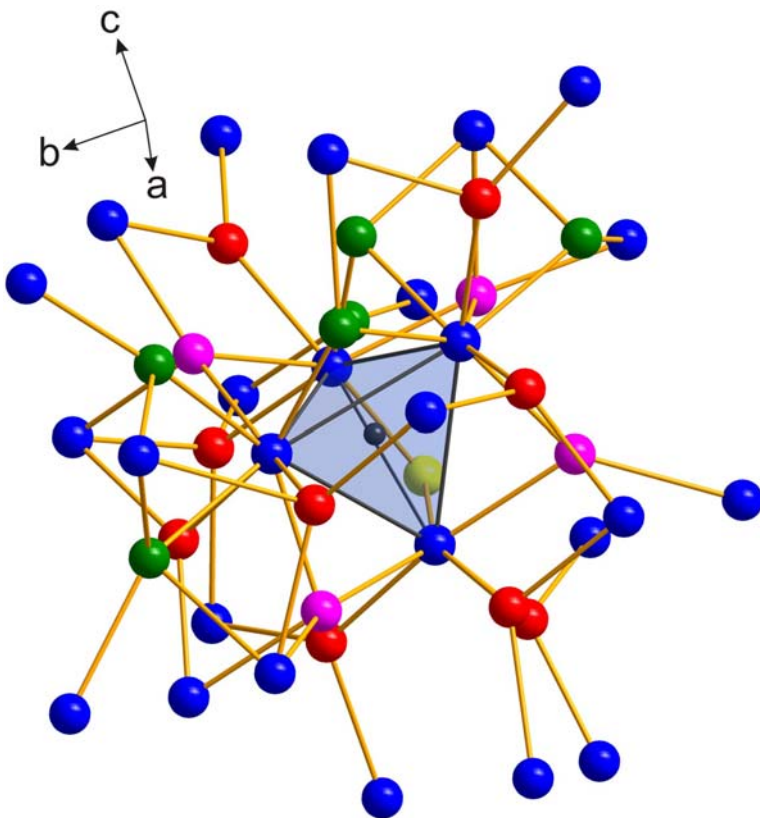


Abbildung A-1.10: Projektion der $0kl$ -Schicht der Phase X nach der Verfeinerung eines zweidimensionalen Datensatzes



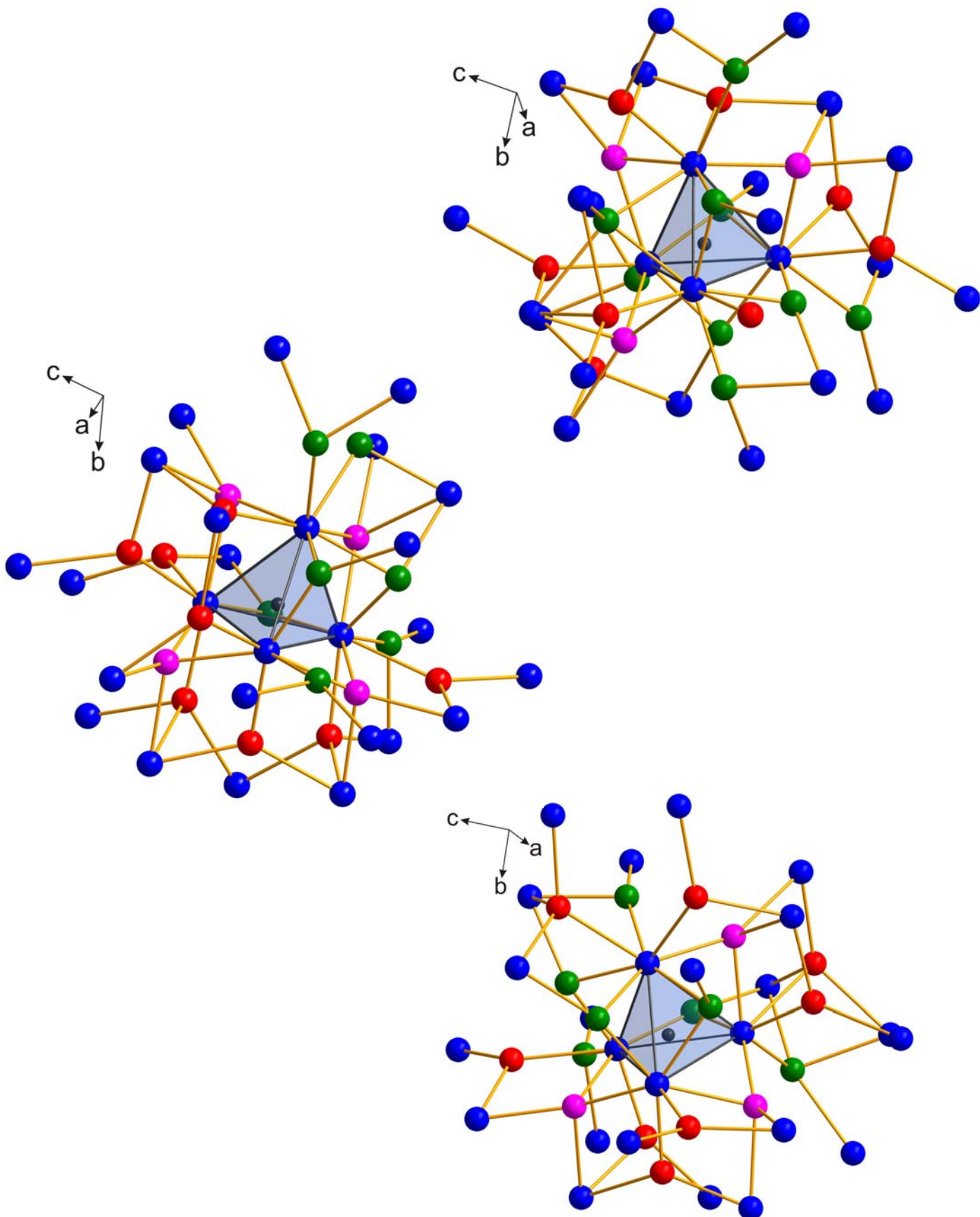


Abbildung A-1.11: Projektionen der vier verschiedenen Ce_4C -Tetraeder, jeweils zentriert von C_1 , C_2 , C_3 und C_4 (von oben). Die Cer-Atome sind als blaue Kugeln dargestellt, die Chlor-Atome entsprechend ihrer Verknüpfung über Ecken (a-a) als rote, über Kanten (i-i) als magenta, über Ecken und Kanten (i-a) als grüne und nur innerhalb einer Einheit (i) als gelbe Kugeln. Das zentrale Kohlenstoff-Atom ist schwarz dargestellt.

8.2. Ergänzende Tabellen

Tabelle A-2.1: *Summe der Bindungsordnungen ν der Metall-Halogen-Bindungen*

Atom	ν
Cl1	1.180
Cl2	1.129
Cl3	1.096
Cl4	1.097
Cl5	0.926
Cl6	0.799
Cl7	0.895
Cl8	0.919
Cl9	0.811
Cl10	0.917
Cl11	0.978
Cl12	0.905
Cl13	0.984
Cl14	0.979
Cl15	1.048
Cl16	0.978
Cl17	0.952
Cl18	1.034
Cl19	0.922
Cl20	1.052
Cl21	0.849
Cl22	0.769
Cl23	0.791
Cl24	1.023
Cl25	1.168
Cl26	0.915
Cl27	0.826
Cl28	0.880
Cl29	1.105
Cl30	1.045
Cl31	0.959
Cl32	0.939

8.3. Zusätzliche Daten der Strukturverfeinerung

Der isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} in \AA^2 wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Der anisotrope Auslenkungsfaktor hat die Form $\exp(-2\pi^2[U_{11}(ha^*)^2 + \dots + 2U_{12}hka^*b^*])$. In Klammern jeweils die Standardabweichungen.

Tabelle A-3.1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $Pr_{14}(C_2)_3I_{20}$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Pr1	0.0506(2)	0.8843(1)	0.1752(1)	0.0230(3)
Pr2	-0.1687(2)	0.2470(1)	0.1019(1)	0.0191(3)
Pr3	-0.2534(2)	0.9512(1)	0.0773(1)	0.0246(3)
Pr4	-0.3717(2)	0.0672(2)	0.3564(1)	0.0399(5)
Pr5	-0.0510(2)	0.5858(2)	0.1665(1)	0.0388(5)
Pr6	-0.1304(2)	0.7203(2)	0.4160(1)	0.0293(4)
Pr7	-0.4620(2)	0.7925(2)	0.3090(1)	0.0270(3)
I1	-0.7129(2)	0.0471(2)	0.4311(1)	0.0248(4)
I2	0.1442(2)	0.3077(2)	0.0440(1)	0.0270(4)
I3	0.2831(2)	0.6033(2)	0.0906(1)	0.0261(4)
I4	-0.0708(2)	0.1331(2)	0.3063(1)	0.0256(4)
I5	-0.3543(2)	0.5209(2)	0.2236(2)	0.0318(4)
I6	0.3970(3)	0.9207(2)	0.1222(2)	0.0366(5)
I7	-0.1898(2)	0.2480(2)	0.6248(2)	0.0333(4)
I8	-0.5624(2)	0.3422(2)	0.4751(2)	0.0365(5)
I9	0.0433(3)	0.4301(2)	0.3596(2)	0.0359(5)
I10	-0.4995(2)	0.2221(2)	0.1713(1)	0.0258(4)
C1	-0.038(3)	0.060(2)	0.023(2)	0.017(4)
C2	-0.251(4)	0.887(3)	0.274(2)	0.033(6)
C3	-0.168(4)	0.775(3)	0.231(2)	0.030(6)

Tabelle A-3.2: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Pr}_{14}(\text{C}_2)_3\text{I}_{20}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr1	0.0236(7)	0.0223(7)	0.0227(8)	-0.0031(6)	-0.0094(6)	-0.0052(6)
Pr2	0.0204(7)	0.0138(6)	0.0204(7)	-0.0059(5)	-0.0038(6)	-0.0032(5)
Pr3	0.0185(7)	0.0244(7)	0.0313(9)	-0.0069(6)	-0.0068(7)	-0.0064(6)
Pr4	0.0305(9)	0.0688(13)	0.0287(10)	0.0163(9)	-0.0151(8)	-0.0288(10)
Pr5	0.0354(9)	0.0633(12)	0.0289(9)	0.0131(9)	-0.0153(8)	-0.0309(10)
Pr6	0.0254(8)	0.0292(8)	0.0330(9)	-0.0082(7)	-0.0040(7)	-0.0105(6)
Pr7	0.0277(8)	0.0272(7)	0.0253(8)	-0.0045(6)	-0.0121(7)	-0.0049(6)
I1	0.0234(9)	0.0286(9)	0.0228(9)	-0.0031(7)	-0.0075(8)	-0.0088(7)
I2	0.0266(9)	0.0327(9)	0.0260(9)	-0.0015(7)	-0.0105(8)	-0.0130(8)
I3	0.0230(8)	0.0262(9)	0.0274(9)	0.0001(7)	-0.0082(8)	-0.0072(7)
I4	0.0275(9)	0.0275(9)	0.0245(9)	-0.0024(7)	-0.0092(8)	-0.0110(8)
I5	0.0264(9)	0.0277(9)	0.0412(12)	-0.0105(8)	-0.0031(9)	-0.0113(8)
I6	0.0327(9)	0.0513(12)	0.0332(10)	0.0074(9)	-0.0150(9)	-0.0225(9)
I7	0.0318(10)	0.0408(11)	0.0303(11)	0.0049(9)	-0.0132(9)	-0.0155(9)
I8	0.0299(10)	0.0486(12)	0.0323(11)	0.0086(9)	-0.0110(9)	-0.0184(9)
I9	0.0433(12)	0.0293(10)	0.0319(11)	-0.0020(8)	-0.0138(10)	-0.0077(9)
I10	0.0212(8)	0.0282(9)	0.0245(9)	-0.0009(7)	-0.0048(8)	-0.0069(7)

Tabelle A-3.3: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{I}_{10}$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Pr1	0.1072(1)	0.0392(1)	-0.2277(1)	0.0252(1)
Pr2	-0.0281(1)	0.2718(1)	0.0790(1)	0.0263(2)
Pr3	0.3812(1)	0.1403(1)	0.1857(1)	0.0285(2)
I1	0.2643(1)	0.0882(1)	0.4701(1)	0.0370(2)
I2	0.5461(1)	0.1934(1)	-0.0939(1)	0.0293(2)
I3	0.1845(1)	-0.2756(1)	-0.3658(1)	0.0313(2)
I4	0.0905(1)	0.3738(1)	-0.1849(1)	0.0366(2)
I5	0.3578(1)	0.4702(1)	0.2807(1)	0.0374(2)
C1	0.0890(13)	0.0314(12)	0.0423(12)	0.028(2)

Tabelle A-3.4: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{I}_{10}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr1	0.0260(3)	0.0256(3)	0.0256(3)	0.0104(2)	0.0058(2)	0.0091(2)
Pr2	0.0266(3)	0.0272(3)	0.0273(3)	0.0118(2)	0.0064(2)	0.0093(2)
Pr3	0.0294(3)	0.0299(3)	0.0299(3)	0.0131(2)	0.0082(2)	0.0115(2)
I1	0.0315(4)	0.0507(5)	0.0278(4)	0.0182(4)	0.0048(3)	0.0066(3)
I2	0.0266(3)	0.0314(3)	0.0322(3)	0.0143(3)	0.0062(3)	0.0098(3)
I3	0.0349(4)	0.0312(4)	0.0295(3)	0.0102(3)	0.0093(3)	0.0128(3)
I4	0.0516(5)	0.0312(4)	0.0359(4)	0.0169(3)	0.0166(3)	0.0181(3)
I5	0.0358(4)	0.0272(3)	0.0416(4)	0.0067(3)	0.0001(3)	0.0078(3)
C1	0.021(5)	0.027(5)	0.029(5)	0.006(4)	-0.007(4)	0.004(4)

Tabelle A-3.5: Kürzeste Abstände (\AA) für $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{I}_{10}$ berechnet mit den Gitterparametern der Einkristallmessung

Pr1	- Pr2	3.597(1)		- C1	2.632(12)		- C1	2.645(12)
	- Pr2	3.633(1)		- C1	2.651(12)		- C1	2.673(11)
	- Pr3	3.906(1)	Pr2	- Pr3	3.884(1)	Pr3	- I1	3.142(1)
	- Pr3	3.989(2)		- Pr3	4.033(2)		- I2	3.256(1)
	- I1	3.192(2)		- I2	3.329(2)		- I2	3.277(1)
	- I1	3.421(1)		- I3	3.164(1)		- I3	3.347(2)
	- I2	3.291(2)		- I4	3.155(1)		- I5	3.082(1)
	- I3	3.164(1)		- I4	3.429(1)		- C1	2.315(10)
	- I4	3.152(1)		- I5	3.144(2)	C1	- C1	1.402(19)

Tabelle A-3.6: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Pr}_6(\text{C}_2)\text{Br}_{10}$, $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{15}$ und $\text{Pr}_{14}(\text{C}_2)_3\text{Br}_{20}$ **$\text{Pr}_6(\text{C}_2)\text{Br}_{10}$**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Pr1	0.1138(1)	0.0434(1)	-0.2336(1)	0.0095(1)
Pr2	-0.0258(1)	0.2853(1)	0.0852(1)	0.0107(1)
Pr3	0.3973(1)	0.1598(1)	0.2078(1)	0.0118(1)
Br1	0.2590(1)	0.0867(1)	0.4720(1)	0.0234(2)
Br2	0.5459(1)	0.1820(1)	-0.0858(1)	0.0143(1)
Br3	0.1742(1)	-0.2767(1)	-0.3675(1)	0.0146(1)
Br4	0.0925(1)	0.3750(1)	-0.1800(1)	0.0235(2)
Br5	0.3590(1)	0.4817(1)	0.2863(1)	0.0257(2)
C1	0.0963(9)	0.0353(7)	0.0483(7)	0.010(1)

Pr₁₀(C₂)₂Br₁₅

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{eq}
Pr1	0.0804(1)	0.1797(1)	0.8849(1)	0.0140(1)
Pr2	0.0277(1)	0.1028(1)	0.2659(1)	0.0120(1)
Pr3	0.2472(1)	0.5402(1)	0.6408(1)	0.0136(1)
Pr4	0.1713(1)	0.4301(1)	0.0457(1)	0.0110(1)
Pr5	0.3357(1)	-0.2479(1)	0.8306(1)	0.0117(1)
Br1	0.3906(1)	0.2708(1)	0.8151(1)	0.0184(2)
Br2	0.2354(1)	-0.0926(1)	0.0621(1)	0.0184(2)
Br3	-0.0557(1)	0.4434(1)	0.7003(1)	0.0187(2)
Br4	0.4486(1)	0.3685(1)	0.4155(1)	0.0251(3)
Br5	0.3385(1)	0.1653(1)	0.2226(1)	0.0233(3)
Br6	0.2606(1)	0.0301(1)	0.6411(1)	0.0172(2)
Br7	0.1346(2)	-0.1851(1)	0.4635(1)	0.0253(3)
Br8	0.5	0.5	0	0.0288(4)
C1	-0.0435(12)	0.2959(11)	0.0600(11)	0.014(2)
C2	-0.1216(12)	0.3591(10)	0.1742(11)	0.012(2)

Pr₁₄(C₂)₃Br₂₀

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{eq}
Pr1	0.4065(1)	0.2180(1)	0.5784(1)	0.0104(2)
Pr2	0.0585(1)	0.3820(1)	0.8208(1)	0.0101(2)
Pr3	0.3137(1)	0.4516(1)	0.9211(1)	0.0096(2)
Pr4	-0.0721(1)	0.7586(1)	0.8993(1)	0.0131(2)
Pr5	0.6990(1)	0.4145(1)	0.3612(1)	0.0137(2)
Pr6	0.3193(1)	0.7090(1)	0.3113(1)	0.0105(2)
Pr7	0.5322(1)	-0.0617(1)	0.1686(1)	0.0128(2)
Br1	0.3300(2)	0.4546(1)	0.4347(1)	0.0168(3)
Br2	-0.0627(2)	0.6373(2)	0.7020(1)	0.0186(3)
Br3	0.0543(2)	0.2523(2)	0.6251(1)	0.0248(4)
Br4	0.2855(2)	0.7228(1)	0.8300(1)	0.0180(3)
Br5	-0.3180(2)	0.4207(2)	0.8781(1)	0.0256(3)
Br6	0.4440(2)	0.1898(2)	0.0356(1)	0.0162(3)
Br7	0.4778(3)	0.0681(2)	0.3669(1)	0.0259(4)
Br8	0.1078(2)	0.1018(2)	0.9059(1)	0.0183(3)
Br9	-0.1767(2)	0.0230(2)	0.7760(2)	0.0248(3)
Br10	0.7735(2)	0.1544(1)	0.4815(1)	0.0159(3)
C1	0.3944(15)	0.2701(12)	0.7672(9)	0.008(2)
C2	0.0202(17)	0.4374(13)	0.0222(10)	0.013(2)
C3	0.3576(14)	0.3914(11)	0.7214(9)	0.005(2)

Tabelle A-3.7: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Pr}_6(\text{C}_2)\text{Br}_{10}$, $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{15}$ und $\text{Pr}_{14}(\text{C}_2)_3\text{Br}_{20}$

$\text{Pr}_6(\text{C}_2)\text{Br}_{10}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr1	0.0110(2)	0.0108(1)	0.0084(1)	0.0046(1)	0.0037(1)	0.0046(1)
Pr2	0.0121(2)	0.0099(1)	0.0115(1)	0.0046(1)	0.0039(1)	0.0049(1)
Pr3	0.0088(2)	0.0151(2)	0.0113(2)	0.0054(1)	0.0021(1)	0.0036(1)
Br1	0.0166(3)	0.0384(4)	0.0123(3)	0.0131(3)	0.0024(2)	0.0015(3)
Br2	0.0109(3)	0.0173(3)	0.0158(3)	0.0076(2)	0.0033(2)	0.0050(2)
Br3	0.0156(3)	0.0147(3)	0.0123(3)	0.0026(2)	0.0039(2)	0.0059(2)
Br4	0.0425(5)	0.0162(3)	0.0223(3)	0.0119(3)	0.0170(3)	0.0162(3)
Br5	0.0211(4)	0.0137(3)	0.0308(4)	0.0011(3)	-0.0044(3)	0.0024(3)
C1	0.010(2)	0.013(2)	0.008(2)	0.005(2)	0.004(2)	0.004(2)

$\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{15}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr1	0.0118(2)	0.0178(3)	0.0134(3)	-0.0056(2)	-0.0041(2)	-0.0025(2)
Pr2	0.0096(3)	0.0141(3)	0.0127(3)	-0.0020(2)	-0.0054(2)	-0.0023(2)
Pr3	0.0121(3)	0.0166(3)	0.0113(3)	-0.0056(2)	-0.0028(2)	-0.0013(2)
Pr4	0.0077(3)	0.0136(3)	0.0123(3)	-0.0017(2)	-0.0046(2)	-0.0031(2)
Pr5	0.0079(3)	0.0158(3)	0.0125(3)	-0.0033(2)	-0.0043(2)	-0.0029(2)
Br1	0.0117(5)	0.0206(5)	0.0209(6)	-0.0045(4)	-0.0052(4)	-0.0020(4)
Br2	0.0171(5)	0.0199(6)	0.0202(6)	-0.0075(5)	-0.0079(5)	-0.0015(5)
Br3	0.0204(5)	0.0228(6)	0.0175(5)	-0.0034(4)	-0.0109(5)	-0.0061(4)
Br4	0.0159(5)	0.0384(7)	0.0249(6)	-0.0198(5)	0.0027(5)	-0.0104(5)
Br5	0.0155(5)	0.0234(6)	0.0322(7)	0.0053(5)	-0.0147(5)	-0.0094(5)
Br6	0.0166(5)	0.0182(6)	0.0164(5)	-0.0025(4)	-0.0057(4)	-0.0049(4)
Br7	0.0349(6)	0.0208(6)	0.0159(6)	-0.0031(4)	-0.0115(5)	0.0021(5)
Br8	0.0183(8)	0.0274(9)	0.0416(10)	0.0114(8)	-0.0216(8)	-0.0114(7)
C1	0.011(5)	0.012(5)	0.020(5)	0.003(4)	-0.010(4)	-0.005(4)
C2	0.015(5)	0.002(4)	0.024(6)	0.001(4)	-0.014(5)	-0.001(4)

Pr₁₄(C₂)₃Br₂₀

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr1	0.0113(3)	0.0102(3)	0.0109(3)	0.0021(2)	-0.0049(3)	-0.0045(3)
Pr2	0.0096(3)	0.0106(3)	0.0111(3)	0.0024(2)	-0.0053(3)	-0.0036(3)
Pr3	0.0101(3)	0.0099(3)	0.0098(3)	0.0020(2)	-0.0051(3)	-0.0038(3)
Pr4	0.0145(4)	0.0093(3)	0.0147(3)	0.0058(3)	-0.0064(3)	-0.0031(3)
Pr5	0.0158(4)	0.0117(3)	0.0146(3)	0.0054(3)	-0.0068(3)	-0.0056(3)
Pr6	0.0107(3)	0.0106(3)	0.0118(3)	0.0029(2)	-0.0059(3)	-0.0045(3)
Pr7	0.0155(4)	0.0105(3)	0.0121(3)	0.0042(3)	-0.0065(3)	-0.0034(3)
Br1	0.0198(7)	0.0163(7)	0.0181(6)	0.0064(5)	-0.0094(6)	-0.0090(6)
Br2	0.0173(7)	0.0197(7)	0.0195(6)	0.0046(5)	-0.0105(5)	-0.0048(5)
Br3	0.0157(7)	0.0371(9)	0.0232(7)	-0.0088(7)	-0.0040(6)	-0.0118(6)
Br4	0.0194(7)	0.0157(7)	0.0206(7)	0.0016(5)	-0.0056(5)	-0.0090(5)
Br5	0.0145(7)	0.0435(9)	0.0208(7)	-0.0131(6)	-0.0030(5)	-0.0128(6)
Br6	0.0181(7)	0.0153(6)	0.0166(6)	0.0056(5)	-0.0099(5)	-0.0054(5)
Br7	0.0473(10)	0.0135(7)	0.0168(7)	0.0004(5)	-0.0133(7)	-0.0092(7)
Br8	0.0214(7)	0.0168(7)	0.0210(7)	0.0024(5)	-0.0070(6)	-0.0118(6)
Br9	0.0186(7)	0.0192(8)	0.0363(9)	0.0151(6)	-0.0126(6)	-0.0058(6)
Br10	0.0155(6)	0.0147(6)	0.0164(6)	0.0016(5)	-0.0049(5)	-0.0049(5)

Tabelle A-3.8: Kürzeste Abstände (Å) für $Pr_6(C_2)Br_{10}$, $Pr_{10}(C_2)_2Br_{15}$ und $Pr_{14}(C_2)_3Br_{20}$ berechnet mit den Gitterparametern der Einkristallmessung

Pr₆(C₂)Br₁₀

Pr1	- Pr2	3.510(1)		- C1	2.588(6)		- C1	2.609(6)
	- Pr2	3.561(1)		- C1	2.598(6)		- C1	2.611(6)
	- Pr3	3.863(1)	Pr2	- Pr3	3.826(1)	Pr3	- Br1	2.925(1)
	- Pr3	3.931(2)		- Pr3	3.988(2)		- Br2	3.067(1)
	- Br1	3.114(1)		- Br2	3.133(1)		- Br2	3.095(1)
	- Br1	2.982(2)		- Br3	2.944(1)		- Br3	3.094(1)
	- Br2	3.085(1)		- Br4	2.940(1)		- Br5	2.864(1)
	- Br3	2.941(1)		- Br4	3.108(1)		- C1	2.277(6)
	- Br4	2.923(1)		- Br5	2.926(2)	C1	- C1	1.44(1)

Pr₁₀(C₂)₂Br₁₅

Pr1	– Pr1	4.014(2)	– Br6	2.996(2)	– Br1	3.090(2)		
	– Pr2	3.840(1)	– Br7	3.002(2)	– Br3	3.109(2)		
	– Pr4	3.973(1)	– Br7	3.119(2)	– Br5	3.077(2)		
	– Pr4	4.015(2)	– C1	2.593(9)	– Br8	3.105(9)		
	– Pr5	3.845(2)	– C2	2.574(9)	– C1	2.655(9)		
	– Br1	2.984(2)	Pr3	– Pr4	3.979(2)	– C1	2.683(10)	
	– Br2	3.057(2)		– Pr4	4.019(1)	– C2	2.677(10)	
	– Br2	3.069(2)		– Pr5	3.882(1)	– C2	2.713(9)	
	– Br3	2.996(2)		– Br1	2.994(2)	Pr5	– Br2	3.103(2)
	– Br6	3.114(2)		– Br3	2.980(2)		– Br4	3.002(2)
	– C1	2.29(1)		– Br4	2.971(2)		– Br5	3.120(1)
Pr2	– Pr3	3.856(2)		– Br4	3.105(2)		– Br6	2.943(2)
	– Pr4	3.669(2)		– Br7	2.943(2)		– Br8	2.957(1)
	– Pr5	3.576(1)		– C2	2.29(1)		– C1	2.58(1)
	– Br2	3.099(2)	Pr4	– Pr4	3.375(1)		– C2	2.574(9)
	– Br5	2.918(1)		– Pr5	3.692(2)	C1	– C2	1.42(1)

Pr₁₄(C₂)₃Br₂₀

Pr1	– Pr2	3.718(2)	– Br4	3.076(2)	– Br4	2.985(2)		
	– Pr5	3.828(2)	– Br5	3.092(2)	– Br10	3.110(2)		
	– Pr6	3.587(1)	– Br5	3.120(2)	– C3	2.27(1)		
	– Pr7	3.778(2)	– Br6	3.128(2)	Pr6	– Pr1	3.587(1)	
	– Br1	3.098(2)	– C1	2.68(1)		– Pr3	3.701(2)	
	– Br3	2.932(2)	– C2	2.66(1)		– Pr7	3.822(2)	
	– Br7	3.001(2)	– C2	2.66(1)		– Br1	3.123(2)	
	– Br7	3.123(2)	– C3	2.66(1)		– Br3	3.089(2)	
	– Br10	2.988(2)	Pr4	– Pr2	3.966(2)	– Br5	2.984(2)	
	– C1	2.58(1)		– Pr3	3.998(2)	– Br9	3.016(2)	
	– C3	2.60(1)		– Pr5	3.986(2)	– Br10	2.959(2)	
Pr2	– Pr3	3.328(1)		– Br2	2.990(2)	– C1	2.58(1)	
	– Pr3	3.949(2)		– Br4	2.958(2)	– C3	2.59(1)	
	– Pr4	3.930(2)		– Br6	3.038(2)	Pr7	– Pr1	3.778(2)
	– Br2	3.094(2)		– Br8	2.971(2)		– Pr2	4.009(2)
	– Br3	3.070(2)		– Br9	3.184(2)		– Pr3	4.068(2)
	– Br5	3.120(2)		– C2	2.26(1)		– Pr6	3.822(2)
	– Br8	3.108(2)	Pr5	– Pr1	3.828(2)		– Br6	3.057(2)
	– C1	2.67(1)		– Pr2	3.951(2)		– Br6	3.138(2)
	– C2	2.69(1)		– Pr3	3.971(1)		– Br7	2.903(2)
	– C2	2.71(1)		– Pr4	3.986(2)		– Br8	2.966(2)
	– C3	2.67(1)		– Pr6	3.877(2)		– Br9	2.938(2)
Pr3	– Pr2	3.949(2)		– Br1	3.042(2)		– C1	2.30(1)
	– Pr4	3.850(2)		– Br1	3.055(2)	C1	– C3	1.38(2)
	– Pr6	3.701(2)		– Br2	2.968(2)	C2	– C2	1.41(3)

Tabelle A-3.9: Atomkoordinaten, äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) und Besetzungsfaktoren für $\text{Pr}_4\text{C}_{1.3}\text{Br}_5$ und $\text{Pr}_4\text{C}_{1.5}\text{Br}_5$

$\text{Pr}_4\text{Br}_5\text{C}_{1.3}$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Besetzung
Pr1	4i	-0.0002(1)	0	0.7923(1)	0.0121(1)	1
Pr2	4i	0.6415(2)	0	0.0825(2)	0.0129(3)	0.65
Pr2a	4i	0.6655(4)	0	0.1077(5)	0.0146(4)	0.35
Br1	4i	0.1696(1)	0	0.8279(1)	0.0210(1)	1
Br2	2d	0.5	0	0.5	0.0229(2)	1
Br3	4i	0.1664(1)	0	0.3650(1)	0.0190(1)	1
C1	4i	0.5381(7)	0	0.0235(14)	0.009(3)	0.3
C2	2b	0.5	0	0	0.008(3)	0.6

$\text{Pr}_4\text{Br}_5\text{C}_{1.5}$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Besetzung
Pr1	4i	-0.0004(1)	0	0.7944(1)	0.0107(2)	1
Pr2	4i	0.648(2)	0	0.098(2)	0.025(3)	0.49
Pr2a	4i	0.6647(3)	0	0.1158(7)	0.0124(7)	0.51
Br1	4i	0.1673(1)	0	0.8352(1)	0.0188(2)	1
Br2	2d	0.5	0	0.5	0.0210(3)	1
Br3	4i	0.1643(1)	0	0.3794(1)	0.0183(2)	1
C1	4i	0.5376(7)	0	0.0247(2)	0.013(4)	0.8
C2	2b	0.5	0	0	0.009(10)	0.4

Tabelle A-3.10: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Pr}_4\text{C}_{1.3}\text{Br}_5$ und $\text{Pr}_4\text{C}_{1.5}\text{Br}_5$; U_{23} und $U_{12} = 0$

$\text{Pr}_4\text{Br}_5\text{C}_{1.3}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}
Pr1	0.0171(1)	0.0122(2)	0.0078(1)	0.0045(1)
Pr2	0.0157(8)	0.0120(2)	0.0115(3)	0.0041(4)
Pr2a	0.0131(13)	0.0158(4)	0.0146(5)	0.0033(7)
Br1	0.0296(3)	0.0164(3)	0.0209(2)	0.0139(2)
Br2	0.0470(5)	0.0118(4)	0.0136(3)	0.0143(3)
Br3	0.0220(2)	0.0179(3)	0.0145(2)	0.0001(2)

Pr₄Br₅C_{1.5}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}
Pr1	0.0085(2)	0.0148(3)	0.0082(23)	0.0015(2)
Pr2	0.044(7)	0.0152(9)	0.022(2)	0.020(4)
Pr2a	0.000(3)	0.0205(10)	0.0147(8)	-0.0007(13)
Br1	0.0184(5)	0.0194(5)	0.0207(5)	0.0090(4)
Br2	0.0376(10)	0.0145(6)	0.0131(7)	0.0109(6)
Br3	0.0161(5)	0.0210(5)	0.0139(5)	-0.0020(4)

Tabelle A-3.11: Kürzeste Abstände (Å) für Pr₄C_{1.3}Br₅ und Pr₄C_{1.5}Br₅ berechnet mit den Gitterparametern der Einkristallmessung; ¹ Abstände Pr-C aus Mischbesetzung Pr2/Pr2a

		Pr ₄ Br ₅ C _{1.3}	Pr ₄ Br ₅ C _{1.5}			Pr2	– Br1	3.014(1)	3.029(4)
Pr1	– Pr1	3.429(1)	3.391(1)				– Br1	3.373(4)	3.40(4)
	– Pr1	3.911(1)	3.937(1)				– Br3	2.986(1)	2.991(10)
	– Pr2	3.622(3)	3.74(3)				– C1	1.843(12) ¹	2.02(4) ¹
	– Pr2	3.624(2)	3.76(3)				– C1	3.202(13) ¹	3.39(4) ¹
	– Pr2a	3.895(5)	3.941(5)				– C2	2.523(4)	2.71(4)
	– Pr2a	3.973(6)	4.007(5)			Pr2a	– Br1	2.952(7)	3.051(4)
	– Br1	3.072(1)	3.115(1)				– Br1	3.043(2)	3.109(6)
	– Br2	3.107(1)	3.129(1)				– Br3	2.885(2)	2.936(4)
	– Br3	3.003(1)	3.043(2)				– C1	2.273(13)	2.322(15)
	– C1	2.681(8)	2.684(8)				– C1	3.634(15) ¹	3.694(14) ¹
	– C1	2.694(8)	2.689(8)				– C2	2.952(7) ¹	3.008(6) ¹
	– C2	2.601(1)	2.598(1)			C1	– C1	1.36(2)	1.37(3)

Tabelle A-3.12: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für Pr₄Cl₅(C₂)

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Pr1	4h	0	0.2871(1)	0	0.0055(1)
Pr2	4h	-0.5	0.5	-0.1744(1)	0.0098(1)
Cl1	2b	-0.5	0	0	0.0158(4)
Cl2	8l	0	0.2229(1)	0.1680(1)	0.0121(2)
C1	4i	-0.5	0.5	-0.0422(3)	0.0070(9)

Tabelle A-3.13: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å²) für Pr₄Cl₅(C₂); U_{12} und $U_{13} = 0$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}
La1	0.0063(2)	0.0035(1)	0.0067(1)	0
La2	0.0144(2)	0.0083(2)	0.0067(2)	0
Cl1	0.0091(1)	0.0045(8)	0.0337(13)	0
Cl2	0.0142(5)	0.0124(5)	0.0097(4)	0.0025(3)
C1	0.007(2)	0.007(2)	0.0065(19)	0

Tabelle A-3.14: Kürzeste Abstände (\AA) für $\text{Pr}_4\text{Cl}_5(\text{C}_2)$ berechnet mit den Gitterparametern der Einkristallmessung

– Pr1	3.304(1)		– C1	2.635(2)
– Pr1	3.848(1)	Pr2	– Cl2	2.887(1)
– Pr2	3.902(1)		– Cl2	3.191(1)
– C11	2.943(1)		– C1	2.248(6)
– Cl2	2.900(1)	C1	– C1	1.436(11)

Tabelle A-3.15: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{16}$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Pr1	0.2584(1)	0.9968(1)	0.3035(1)	0.0129(1)
Pr2	–0.0888(1)	0.8864(1)	0.2764(1)	0.0122(1)
Pr3	0.4471(1)	0.7401(1)	0.2463(1)	0.0101(1)
Pr4	0.1271(1)	0.6306(1)	0.2269(1)	0.0105(1)
Pr5	–0.3389(1)	0.4864(1)	0.1996(1)	0.0116(1)
Pr6	0.3165(1)	0.3712(1)	0.1769(1)	0.0113(1)
Pr7	0.1748(1)	0.7299(1)	0.4456(1)	0.0153(1)
Pr8	0.1668(1)	0.9354(1)	0.0908(1)	0.0127(1)
Pr9	0.4125(1)	0.4321(1)	0.3854(1)	0.0134(1)
Pr10	0.3796(1)	0.6499(1)	0.0341(1)	0.0133(1)
Br1	0.2944(2)	0.9273(1)	0.4798(1)	0.0329(3)
Br2	–0.1378(1)	0.7913(1)	0.4484(1)	0.0274(3)
Br3	0.4944(1)	0.3542(1)	0.5701(1)	0.0171(2)
Br4	0.0986(1)	0.5088(1)	0.4042(1)	0.0195(2)
Br5	0.7340(1)	0.3750(1)	0.3704(1)	0.0272(3)
Br6	0.3392(2)	0.2250(1)	0.3402(1)	0.0297(3)
Br7	0.2517(2)	0.1442(1)	0.1333(1)	0.0265(3)
Br8	0.1538(1)	0.0014(1)	–0.0993(1)	0.0239(3)
Br9	0.4840(1)	0.8576(1)	0.0688(1)	0.0180(2)
Br10	0.0641(1)	0.7251(1)	0.0442(1)	0.0182(2)
Br11	0.2975(1)	0.4327(1)	–0.0127(1)	0.0171(2)
Br12	0.5750(1)	0.9498(1)	0.2815(1)	0.0264(3)
Br13	–0.2148(2)	0.6880(1)	0.2315(1)	0.0293(3)
Br14	–0.0415(1)	0.1011(1)	0.3140(1)	0.0294(3)
Br15	–0.0017(1)	0.4263(1)	0.1807(1)	0.0248(3)
Br16	0.6224(1)	0.2693(1)	0.1534(1)	0.0150(2)
C1	0.1784(12)	0.7968(8)	0.3083(5)	0.0130(19)
C2	0.3967(11)	0.5222(8)	0.2523(5)	0.0113(18)
C3	0.3928(11)	0.5727(8)	0.1689(5)	0.0111(17)
C4	0.1772(11)	0.8472(8)	0.2235(6)	0.0128(18)

Tabelle A-3.16: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{16}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr1	0.0107(3)	0.0120(2)	0.0161(2)	-0.0032(2)	-0.0006(2)	-0.0015(2)
Pr2	0.0085(2)	0.0139(2)	0.0137(2)	-0.0015(2)	-0.0004(2)	-0.0008(2)
Pr3	0.0085(2)	0.0100(2)	0.0115(2)	-0.0022(2)	-0.0008(2)	0.0000(2)
Pr4	0.0077(2)	0.0113(2)	0.0124(2)	-0.0021(2)	0.0004(2)	-0.0007(2)
Pr5	0.0089(2)	0.0135(2)	0.0123(2)	-0.0028(2)	-0.0004(2)	-0.0004(2)
Pr6	0.0107(2)	0.0109(2)	0.0126(2)	-0.0029(2)	-0.0003(2)	-0.0009(2)
Pr7	0.0184(3)	0.0163(3)	0.0097(2)	-0.0001(2)	-0.0007(2)	0.0012(2)
Pr8	0.0153(3)	0.0123(2)	0.0094(2)	0.0000(2)	-0.0019(2)	-0.0006(2)
Pr9	0.0159(3)	0.0144(2)	0.0089(2)	-0.0004(2)	-0.0015(2)	-0.0003(2)
Pr10	0.0169(3)	0.0133(2)	0.0092(2)	-0.0010(2)	0.0003(2)	-0.0004(2)
Br1	0.0555(9)	0.0277(6)	0.0184(5)	-0.0078(4)	-0.0031(5)	-0.0118(6)
Br2	0.0207(6)	0.0379(7)	0.0204(5)	0.0010(5)	0.0072(4)	0.0017(5)
Br3	0.0197(5)	0.0189(5)	0.0120(4)	-0.0004(4)	-0.0036(4)	-0.0020(4)
Br4	0.0191(6)	0.0202(5)	0.0187(4)	-0.0018(4)	0.0058(4)	-0.0027(4)
Br5	0.0190(6)	0.0410(7)	0.0156(4)	0.0056(5)	-0.0022(4)	0.0066(5)
Br6	0.0567(9)	0.0160(5)	0.0176(5)	-0.0011(4)	-0.0011(5)	-0.0134(6)
Br7	0.0417(8)	0.0169(5)	0.0221(5)	-0.0034(4)	-0.0018(5)	-0.0094(5)
Br8	0.0179(6)	0.0344(6)	0.0148(4)	0.0032(4)	-0.0008(4)	0.0058(5)
Br9	0.0174(5)	0.0166(5)	0.0199(4)	-0.0014(4)	0.0036(4)	-0.0043(4)
Br10	0.0165(5)	0.0189(5)	0.0190(4)	-0.0048(4)	-0.0034(4)	0.0016(4)
Br11	0.0183(5)	0.0204(5)	0.0128(4)	-0.0038(4)	0.0007(4)	-0.0017(4)
Br12	0.0116(5)	0.0231(5)	0.0477(7)	-0.0151(5)	0.0012(5)	-0.0017(5)
Br13	0.0118(5)	0.0217(5)	0.0593(8)	-0.0205(5)	0.0013(5)	-0.0018(4)
Br14	0.0183(6)	0.0213(5)	0.0518(7)	-0.0166(5)	0.0031(5)	0.0002(5)
Br15	0.0115(5)	0.0221(5)	0.0441(6)	-0.0150(5)	0.0009(5)	-0.0015(5)
Br16	0.0162(5)	0.0133(4)	0.0150(4)	-0.0031(4)	0.0009(4)	0.0022(4)
C1	0.020(5)	0.016(4)	0.002(3)	0.000(3)	-0.001(3)	0.003(4)
C2	0.009(4)	0.016(4)	0.008(4)	0.000(3)	-0.003(3)	0.000(4)
C3	0.011(4)	0.010(4)	0.014(4)	-0.004(3)	0.002(3)	-0.004(4)
C4	0.012(5)	0.011(4)	0.014(4)	0.001(3)	-0.002(4)	0.001(4)

Tabelle A-3.17: Kürzeste Abstände (\AA) für $\text{Pr}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Br}_{16}$ berechnet mit den Gitterparametern der Einkristallmessung

Pr1	– Pr2	3.612(1)		– C2	2.722(10)		– Br16	2.989(2)
	– Pr3	3.697(1)		– C3	2.687(9)		– C2	2.570(10)
	– Pr7	3.803(2)		– C4	2.659(10)		– C3	2.597(9)
	– Pr8	3.866(1)	Pr4	– Pr6	3.679(1)	Pr7	– Br1	2.882(2)
	– Br1	2.919(2)		– Pr7	4.084(1)		– Br2	2.872(2)
	– Br6	3.109(2)		– Pr8	4.036(2)		– Br3	3.108(2)
	– Br7	3.071(2)		– Pr9	4.008(2)		– Br4	3.043(2)
	– Br12	2.916(2)		– Pr10	3.935(1)		– Br5	3.183(2)
	– Br14	2.913(2)		– Br4	3.083(1)		– C1	2.290(8)
	– C1	2.598(10)		– Br10	3.092(1)	Pr8	– Pr10	4.076(1)
	– C4	2.608(10)		– Br13	3.124(2)		– Br7	2.934(2)
Pr2	– Pr4	3.739(1)		– Br15	3.072(2)		– Br8	2.952(2)
	– Pr7	3.814(2)		– C1	2.710(10)		– Br8	3.128(1)
	– Pr8	3.863(1)		– C2	2.665(9)		– Br9	2.991(2)
	– Br2	2.945(2)		– C3	2.679(10)		– Br10	3.040(2)
	– Br8	3.056(1)		– C4	2.713(10)		– C4	2.277(9)
	– Br12	3.085(2)	Pr5	– Pr6	3.606(1)	Pr9	– Br3	3.030(2)
	– Br13	2.987(2)		– Pr9	3.832(1)		– Br3	3.126(1)
	– Br14	2.870(2)		– Pr10	3.897(2)		– Br4	2.950(2)
	– C1	2.580(10)		– Br5	2.973(2)		– Br5	2.959(2)
	– C4	2.603(10)		– Br11	3.129(1)		– Br6	2.900(2)
Pr3	– Pr4	3.357(1)		– Br13	2.935(2)		– C2	2.290(8)
	– Pr5	3.693(1)		– Br15	3.112(2)	Pr10	– Br9	2.941(1)
	– Pr7	4.133(1)		– Br16	2.939(1)		– Br10	2.940(2)
	– Pr8	3.937(2)		– C2	2.583(10)		– Br11	3.051(2)
	– Pr9	4.080(2)		– C3	2.575(10)		– Br11	3.052(2)
	– Pr10	3.958(1)	Pr6	– Pr9	3.807(1)		– Br16	3.105(1)
	– Br3	3.100(1)		– Pr10	3.872(2)		– C3	2.274(9)
	– Br9	3.080(1)		– Br6	2.968(2)	C1	– C4	1.436(11)
	– Br12	3.060(2)		– Br7	3.096(2)	C2	– C3	1.415(11)
	– Br13	3.097(2)		– Br11	3.119(1)			
	– C1	2.727(10)		– Br15	2.909(2)			

Tabelle A-3.18: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Gd}_{19}(\text{C}_2)_3\text{I}_{34}$. Die Besetzung für Gd10 beträgt 64.7(6)%, alle anderen Positionen sind vollbesetzt.

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

Tabelle A-3.19: *Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) für $Gd_{19}(C_2)_3I_{34}$*

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Gd1	0.0129(3)	0.0118(2)	0.0120(3)	-0.0010(2)	0.0005(2)	-0.0034(2)
Gd2	0.0115(3)	0.0121(2)	0.0111(3)	-0.0018(2)	0.0000(2)	-0.0044(2)
Gd3	0.0156(3)	0.0122(2)	0.0109(3)	-0.0020(2)	0.0007(2)	-0.0038(2)
Gd4	0.0129(3)	0.0122(2)	0.0110(3)	-0.0016(2)	0.0002(2)	-0.0049(2)
Gd5	0.0177(3)	0.0169(3)	0.0133(3)	-0.0022(2)	-0.0001(2)	-0.0076(2)
Gd6	0.0158(3)	0.0158(3)	0.0135(3)	-0.0012(2)	-0.0004(2)	-0.0058(2)
Gd7	0.0123(3)	0.0148(3)	0.0119(3)	-0.0038(2)	0.0011(2)	-0.0055(2)
Gd8	0.0126(3)	0.0126(2)	0.0104(3)	-0.0013(2)	0.0001(2)	-0.0040(2)
Gd9	0.0170(3)	0.0192(3)	0.0140(3)	-0.0015(2)	-0.0020(2)	-0.0062(2)
Gd10	0.0204(10)	0.0458(11)	0.0173(8)	-0.0001(6)	-0.0027(6)	-0.0091(7)
I1	0.0178(5)	0.0205(4)	0.0173(4)	0.0048(3)	-0.0068(3)	-0.0098(3)
I2	0.0183(5)	0.0205(4)	0.0183(4)	0.0039(3)	-0.0071(3)	-0.0096(3)
I3	0.0163(4)	0.0152(3)	0.0119(4)	-0.0037(3)	0.0019(3)	-0.0074(3)
I4	0.0152(4)	0.0175(4)	0.0148(4)	-0.0002(3)	-0.0028(3)	-0.0061(3)
I5	0.0144(5)	0.0254(4)	0.0268(5)	-0.0119(3)	0.0057(3)	-0.0090(3)
I6	0.0171(5)	0.0187(4)	0.0195(4)	-0.0080(3)	-0.0003(3)	-0.0079(3)
I7	0.0242(5)	0.0122(4)	0.0182(4)	-0.0008(3)	0.0028(3)	-0.0016(3)
I8	0.0261(5)	0.0160(4)	0.0129(4)	-0.0021(3)	0.0056(3)	-0.0014(3)
I9	0.0123(4)	0.0230(4)	0.0270(5)	-0.0121(3)	0.0041(3)	-0.0072(3)
I10	0.0263(5)	0.0163(4)	0.0121(4)	-0.0014(3)	0.0052(3)	-0.0024(3)
I11	0.0191(5)	0.0119(3)	0.0164(4)	-0.0011(3)	-0.0001(3)	-0.0021(3)
I12	0.0133(4)	0.0237(4)	0.0278(5)	-0.0125(3)	0.0040(3)	-0.0072(3)
I13	0.0189(5)	0.0174(4)	0.0190(4)	0.0015(3)	-0.0016(3)	-0.0099(3)
I14	0.0224(5)	0.0128(3)	0.0162(4)	-0.0006(3)	0.0013(3)	-0.0010(3)
I15	0.0180(5)	0.0220(4)	0.0252(4)	-0.0131(3)	0.0017(3)	-0.0094(3)
I16	0.0195(5)	0.0200(4)	0.0190(4)	0.0059(3)	-0.0042(3)	-0.0121(3)
I17	0.0198(5)	0.0196(4)	0.0202(4)	0.0039(3)	-0.0032(3)	-0.0124(3)

Tabelle A-3.20: Kürzeste Abstände (\AA) für $Gd_{19}(C_2)_3I_{34}$ berechnet mit den Gitterparametern der Einkristallmessung

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

Tabelle A-3.21: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $Y_{19}(C_2)_3I_{34}$. Die Besetzung für Y10 beträgt 64.9(13)%, alle anderen Positionen sind vollbesetzt.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
I1	0.01552(13)	0.26282(15)	0.20051(6)	0.0235(3)
I2	0.91141(14)	-0.76458(15)	0.38981(6)	0.0215(3)
I3	0.37406(15)	0.09377(14)	0.34090(6)	0.0234(3)
I4	0.20910(15)	0.56087(14)	0.11696(6)	0.0221(3)
I5	0.59685(13)	0.15392(14)	-0.04321(5)	0.0168(3)
I6	-0.32339(14)	0.42455(14)	0.06436(6)	0.0217(3)
I7	0.14084(14)	0.28173(15)	0.01095(5)	0.0192(3)
I8	-0.15967(14)	-0.03951(14)	0.28710(6)	0.0224(3)
I9	0.57289(14)	0.39593(15)	0.25584(6)	0.0227(3)
I10	0.75886(15)	-0.31070(15)	0.18108(6)	0.0223(3)
I11	0.30109(14)	-0.17163(14)	0.23060(6)	0.0226(3)
I12	-0.04394(14)	-0.00112(15)	0.09717(6)	0.0231(3)
I13	0.10879(15)	0.53817(15)	0.30918(6)	0.0233(3)
I14	0.53160(14)	-0.37052(15)	0.55240(6)	0.0232(3)
I15	0.64462(14)	-0.32961(15)	0.36310(6)	0.0223(3)
I16	0.81093(14)	-0.80161(14)	0.58157(6)	0.0212(3)
I17	0.27861(13)	0.06057(13)	0.52986(6)	0.0209(3)
Y1	0.30714(17)	0.32396(18)	0.22496(7)	0.0195(3)
Y2	-0.29298(17)	0.18478(17)	0.17323(7)	0.0186(3)
Y3	0.41746(16)	0.31766(17)	0.06340(6)	0.0156(3)
Y4	0.55599(16)	-0.06519(16)	0.23795(6)	0.0153(3)
Y5	0.67685(18)	-0.07106(19)	0.07823(7)	0.0203(3)
Y6	0.77766(17)	-0.55336(17)	0.47736(7)	0.0177(3)
Y7	0.17940(20)	0.31305(20)	0.42467(8)	0.0274(4)
Y8	-0.06793(17)	0.69073(18)	0.41202(7)	0.0183(3)
Y9	0.26377(17)	0.07351(17)	0.13063(7)	0.0176(3)
Y10	0	0	0.5	0.0338(15)
C1	0.5379(19)	0.0753(19)	0.1317(8)	0.017(3)
C2	0.955(2)	-0.454(2)	0.5197(8)	0.022(4)
C3	0.451(2)	0.164(2)	0.1694(9)	0.026(4)

Tabelle A-3.22: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $Y_{19}(\text{C}_2)_3\text{I}_{34}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
I1	0.0136(6)	0.0286(7)	0.0311(7)	-0.0138(6)	0.0064(5)	-0.0071(5)
I2	0.0203(6)	0.0251(7)	0.0223(6)	-0.0089(5)	0.0019(5)	-0.0096(5)
I3	0.0283(7)	0.0219(7)	0.0154(5)	-0.0006(5)	0.0049(5)	-0.0053(5)
I4	0.0227(6)	0.0187(6)	0.0200(6)	-0.0035(5)	0.0036(5)	-0.0019(5)
I5	0.0173(5)	0.0198(6)	0.0146(5)	-0.0040(4)	0.0024(4)	-0.0078(4)
I6	0.0192(6)	0.0252(7)	0.0218(6)	0.0022(5)	-0.0016(4)	-0.0125(5)
I7	0.0162(5)	0.0226(6)	0.0182(5)	-0.0009(5)	-0.0014(4)	-0.0074(5)
I8	0.0201(6)	0.0255(7)	0.0218(6)	0.0005(5)	-0.0045(5)	-0.0106(5)
I9	0.0182(6)	0.0272(7)	0.0287(7)	-0.0154(6)	0.0042(5)	-0.0105(5)
I10	0.0233(6)	0.0180(6)	0.0207(6)	-0.0015(5)	0.0029(4)	-0.0029(5)
I11	0.0201(6)	0.0247(7)	0.0243(6)	0.0020(5)	-0.0013(5)	-0.0129(5)
I12	0.0143(5)	0.0280(7)	0.0313(7)	-0.0127(5)	0.0057(5)	-0.0095(5)
I13	0.0263(7)	0.0223(7)	0.0163(5)	-0.0032(5)	0.0062(5)	-0.0034(5)
I14	0.0163(6)	0.0299(8)	0.0267(6)	-0.0134(5)	0.0063(5)	-0.0085(5)
I15	0.0197(6)	0.0267(7)	0.0210(6)	0.0021(5)	-0.0030(5)	-0.0120(5)
I16	0.0206(6)	0.0230(7)	0.0203(6)	-0.0002(5)	0.0011(5)	-0.0101(5)
I17	0.0214(6)	0.0185(7)	0.0200(6)	-0.0017(5)	0.0014(5)	-0.0046(5)
Y1	0.0174(7)	0.0241(9)	0.0173(7)	0.0008(6)	-0.0005(5)	-0.0100(6)
Y2	0.0197(7)	0.0185(8)	0.0161(7)	-0.0029(6)	0.0031(5)	-0.0055(6)
Y3	0.0142(6)	0.0196(8)	0.0140(6)	-0.0024(5)	0.0008(5)	-0.0075(5)
Y4	0.0136(6)	0.0173(7)	0.0155(6)	-0.0030(5)	0.0016(5)	-0.0063(5)
Y5	0.0211(7)	0.0255(9)	0.0159(7)	-0.0018(6)	-0.0004(5)	-0.0111(6)
Y6	0.0181(7)	0.0190(8)	0.0134(6)	-0.0023(6)	0.0020(5)	-0.0039(6)
Y7	0.0267(9)	0.0302(10)	0.0258(8)	0.0070(7)	-0.0063(7)	-0.0161(7)
Y8	0.0144(7)	0.0230(8)	0.0195(7)	-0.0067(6)	0.0028(5)	-0.0079(6)
Y9	0.0186(7)	0.0185(8)	0.0148(6)	-0.0023(6)	0.0033(5)	-0.0062(6)
Y10	0.023(2)	0.049(3)	0.024(2)	-0.0026(17)	0.0000(14)	-0.0092(18)

Tabelle A-3.23: Kürzeste Abstände (Å) für $Y_{19}(C_2)_3I_{34}$ berechnet mit den Gitterparametern der Einkristallmessung

Y1	– Y2	3.735(2)		– C3	2.534(19)	Y7	– Y8	3.730(3)
	– Y3	3.703(2)	Y4	– Y5	3.688(2)		– Y8	3.733(2)
	– Y4	3.829(2)		– Y9	3.399(2)		– I2	3.055(2)
	– Y9	3.754(2)		– I3	3.163(2)		– I3	3.219(3)
	– I1	3.100(2)		– I8	3.025(2)		– I13	3.029(2)
	– I3	3.066(2)		– I10	3.047(2)		– I14	3.047(2)
	– I4	2.984(2)		– I11	2.983(2)		– I17	3.039(2)
	– I9	2.973(2)		– I15	3.396(2)		– C2	2.126(20)
	– I13	3.205(2)		– C1	2.500(16)	Y8	– I8	3.424(2)
	– C3	2.266(22)		– C3	2.448(20)		– I13	3.114(2)
Y2	– Y3	3.419(2)	Y5	– Y9	3.851(2)		– I15	3.024(2)
	– Y4	3.436(2)		– I5	3.122(2)		– I16	3.029(2)
	– Y5	3.767(3)		– I5	3.138(2)		– I17	3.108(2)
	– I1	3.365(2)		– I7	3.217(2)		– C2	2.503(18)
	– I6	3.056(2)		– I10	2.925(2)		– C2	2.537(18)
	– I8	3.041(2)		– I12	3.011(2)	Y9	– I1	3.054(2)
	– I9	3.020(2)		– C1	2.138(18)		– I5	3.221(2)
	– I12	3.127(2)	Y6	– Y7	3.723(3)		– I7	3.046(2)
	– C1	2.530(18)		– Y7	3.752(3)		– I11	2.959(2)
	– C3	2.488(20)		– Y8	3.411(2)		– I12	3.375(2)
Y3	– Y5	3.846(2)		– Y8	3.435(2)		– C1	2.575(17)
	– Y9	3.419(2)		– I2	3.101(2)		– C3	2.503(21)
	– I4	3.008(2)		– I14	3.084(2)	Y10	– I2	3.005(1)
	– I5	3.244(2)		– I14	3.374(2)		– I16	3.040(1)
	– I6	3.005(2)		– I15	3.044(2)		– I17	3.012(1)
	– I6	3.398(2)		– I16	3.043(2)	C1	– C3	1.390(27)
	– I7	3.040(2)		– C2	2.526(20)	C2	– C2	1.437(39)
	– C1	2.553(17)		– C2	2.533(19)			

Tabelle A-3.24: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{La}_{10}\text{C}_x\text{I}_{14.1}$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Besetzung
La1	0.1962(3)	0.0780(1)	0	0.0230(7)	0.80(1)
La21	0.3126(14)	0.0783(5)	0	0.0230(7)	0.20(1)
La2	0.2328(6)	0.2358(1)	0	0.0527(12)	1
La3	0	0.1675(1)	0.0683(1)	0.0404(8)	1
La4	0	0	0.0810(1)	0.0325(10)	1
La5	0	0.5	0.0696(2)	0.0423(13)	1
La7	0.5	0.5	0.0777(2)	0.0448(13)	1
La8	0.2622(4)	0.4338(1)	0	0.0350(8)	1
La9	-0.5	0.1783(2)	0.2511(1)	0.092(2)	1
La10	0	0.1795(2)	0.2502(1)	0.084(2)	1
La11	0	0	0.2512(3)	0.173(7)	1
La12	0	0.5	0.2496(2)	0.089(3)	1
La13	0.2527(4)	0.2507(1)	0.1728(1)	0.0424(13)	0.75(1)
La14	0.2539(9)	0.0818(3)	0.1817(3)	0.035(3)	0.24(1)
La15	0.2479(10)	0.4158(3)	0.1815(3)	0.042(4)	0.24(1)
La16	0.5	0.1678(4)	0.0688(3)	0.055(4)	0.39(2)
La17	0.5	0	0.0836(7)	0.003(9)	0.10(2)
I1	0.5	0	0	0.068(3)	1
I2	0	0	0.1693(1)	0.0420(13)	1
I3	0.2596(3)	0.0836(1)	0.0857(1)	0.0313(6)	1
I4	0.5	0.1546(2)	0	0.0546(16)	1
I5	0.2544(4)	0.2510(1)	0.0831(1)	0.0417(8)	1
I6	0	0.1634(1)	0.1633(1)	0.0298(7)	1
I7	-0.5	0.1639(1)	0.1649(1)	0.0353(8)	1
I8	0	0.3342(2)	0	0.0340(10)	1
I9	0	0.5	0.3318(1)	0.0369(12)	1
I10	-0.5	0.1644(1)	0.3353(1)	0.0310(8)	1
I11	0	0.1640(1)	0.3350(1)	0.0341(8)	1
I12	0.5	0.3308(2)	0	0.0458(13)	1
I13	0.2479(3)	0.4109(1)	0.0849(1)	0.0290(6)	1
I14	0.5	0.5	0.1658(1)	0.0406(13)	1
I15	0	0.5	0.1631(2)	0.0444(13)	1
I16	-0.2471(4)	0.0884(2)	0.2506(1)	0.0613(19)	0.81(2)
I17	0.25	0.25	0.25	0.108(11)	0.39(2)
I18	0	0	0	0.21(3)	0.57(7)
I19	0	0.1502(6)	0	0.046(9)	0.25(2)

Tabelle A-3.25: *Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{La}_{10}\text{C}_x\text{I}_{14.1}$*

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
La1	0.017(1)	0.033(2)	0.018(1)	0	0	-0.014(1)
La21	0.017(1)	0.033(2)	0.018(1)	0	0	-0.014(1)
La2	0.108(3)	0.029(1)	0.021(1)	0	0	0.031(2)
La3	0.037(2)	0.029(1)	0.056(2)	-0.007(1)	0	0
La4	0.045(2)	0.044(2)	0.008(2)	0	0	0
La5	0.020(2)	0.018(2)	0.089(4)	0	0	0
La7	0.026(2)	0.022(2)	0.086(4)	0	0	0
La8	0.062(2)	0.028(1)	0.015(1)	0	0	-0.001(1)
La9	0.212(7)	0.048(2)	0.017(2)	-0.003(2)	0	0
La10	0.188(7)	0.045(2)	0.020(2)	0.001(2)	0	0
La11	0.200(15)	0.279(19)	0.040(5)	0	0	0
La12	0.094(6)	0.132(8)	0.040(3)	0	0	0
La13	0.024(2)	0.025(2)	0.079(3)	-0.004(1)	-0.003(2)	-0.001(1)
La14	0.024(4)	0.022(4)	0.060(7)	-0.009(4)	-0.001(4)	0.004(3)
La15	0.035(5)	0.031(5)	0.060(7)	0.026(4)	0.015(4)	0.010(4)
La16	0.047(6)	0.050(6)	0.069(7)	-0.007(5)	0	0
La17	0.000(13)	0.010(15)	0.000(14)	0	0	0
I1	0.026(4)	0.056(5)	0.122(9)	0	0	0
I2	0.062(4)	0.038(3)	0.026(2)	0	0	0
I3	0.037(1)	0.030(1)	0.027(1)	0.000(1)	-0.006(1)	-0.001(1)
I4	0.047(3)	0.023(2)	0.094(5)	0	0	0
I5	0.052(2)	0.039(2)	0.034(2)	-0.001(1)	-0.006(2)	-0.010(1)
I6	0.031(2)	0.032(2)	0.027(2)	-0.003(1)	0	0
I7	0.041(2)	0.033(2)	0.032(2)	-0.003(2)	0	0
I8	0.034(2)	0.024(2)	0.044(3)	0	0	0
I9	0.037(3)	0.041(3)	0.032(3)	0	0	0
I10	0.035(2)	0.038(2)	0.021(2)	0.002(1)	0	0
I11	0.045(2)	0.032(2)	0.026(2)	0.001(1)	0	0
I12	0.056(3)	0.031(2)	0.051(3)	0	0	0
I13	0.030(1)	0.026(1)	0.031(1)	0.003(1)	0.001(1)	-0.001(1)
I14	0.040(3)	0.048(3)	0.033(3)	0	0	0
I15	0.056(3)	0.043(3)	0.034(3)	0	0	0
I16	0.045(2)	0.063(3)	0.076(4)	-0.006(2)	0.001(2)	0.002(2)
I17	0.025(7)	0.035(7)	0.26(3)	-0.005(7)	0.021(11)	0.004(4)
I18	0.13(3)	0.11(3)	0.38(8)	0.000	0	0
I19	0.026(10)	0.000(8)	0.11(2)	0.000	0	0

Tabelle A-3.26: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Pr}_{10}\text{C}_x\text{I}_{13.9}$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Besetzung
Pr1	0.1940(2)	0.0781(1)	0	0.0257(6)	1
Pr2	0.2193(4)	0.2341(2)	0	0.0405(8)	1
Pr3	0	0.1662(1)	0.0680(1)	0.0277(6)	1
Pr4	0	0	0.0804(1)	0.0183(6)	1
Pr5	0	0.5	0.0659(1)	0.0282(8)	1
Pr7	0.5	0.5	0.0788(1)	0.0352(9)	1
Pr8	0.2696(3)	0.4332(1)	0	0.0332(6)	1
Pr9	-0.5	0.1786(3)	0.2509(1)	0.111(3)	1
Pr10	0	0.1797(2)	0.2503(1)	0.090(2)	1
Pr11	0	0	0.2519(2)	0.178(8)	1
Pr12	0	0.5	0.2488(2)	0.068(2)	1
Pr13	0.2565(3)	0.2500(1)	0.1739(2)	0.0532(2)	0.73(2)
Pr14	0.2578(7)	0.0827(4)	0.1813(3)	0.060(4)	0.34(2)
Pr15	0.2459(7)	0.4155(4)	0.1802(3)	0.052(3)	0.32(1)
I1	0.5	0	0	0.057(2)	1
I2	0	0	0.1691(1)	0.0318(10)	1
I3	0.2666(2)	0.0827(1)	0.0856(1)	0.0291(5)	1
I4	0.5	0.1545(2)	0	0.0309(9)	1
I5	0.2565(3)	0.2493(1)	0.0831(1)	0.0405(7)	1
I6	0	0.1624(2)	0.1637(1)	0.0360(7)	1
I7	-0.5	0.1640(2)	0.1659(1)	0.0378(8)	1
I8	0	0.3335(2)	0	0.0337(10)	1
I9	0	0.5	0.3313(1)	0.0357(10)	1
I10	-0.5	0.1657(2)	0.3354(1)	0.0364(8)	1
I11	0	0.1644(2)	0.3353(1)	0.0352(7)	1
I12	0.5	0.3291(2)	0	0.0463(12)	1
I13	0.2463(2)	0.4115(1)	0.0846(1)	0.0331(6)	1
I14	0.5	0.1662(1)	0.1662(1)	0.0369(11)	1
I15	0	0.5	0.1620(1)	0.0333(10)	1
I16	-0.2458(4)	0.08788(2)	0.2519(2)	0.044(3)	0.68(3)
I17	0.25	0.25	0.25	0.122(12)	0.50(4)
C1	0	0	0.019(1)	0.000(16)	0.6(2)
C2	0	0.167(4)	0.019(2)	0.00(2)	0.31(16)
C3	-0.245(4)	0.081(2)	0.236(2)	0.022(12)	0.8(3)
C4	-0.272(11)	0.083(4)	0.269(4)	0.00(3)	0.2(2)
C5	0.5	0.5	0.016(2)	0.03(2)	1.0(3)
C6	0	0.5	0.018(3)	0.02(4)	0.4(3)

Tabelle A-3.27: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) für $\text{Pr}_{10}\text{C}_x\text{I}_{13.9}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr1	0.018(1)	0.036(2)	0.023(1)	0	0	-0.016(1)
Pr2	0.048(1)	0.048(2)	0.025(1)	0	0.000	0.037(1)
Pr3	0.019(1)	0.021(2)	0.043(1)	-0.002(1)	0	0
Pr4	0.024(1)	0.024(2)	0.007(1)	0	0	0
Pr5	0.018(1)	0.027(2)	0.040(2)	0	0	0
Pr7	0.026(2)	0.026(2)	0.054(2)	0	0	0
Pr8	0.037(1)	0.038(2)	0.025(1)	0	0	-0.002(1)
Pr9	0.249(10)	0.059(4)	0.025(2)	0.001(2)	0	0
Pr10	0.194(7)	0.046(3)	0.031(2)	-0.001(2)	0	0
Pr11	0.211(15)	0.30(2)	0.026(3)	0	0	0
Pr12	0.049(3)	0.112(7)	0.043(3)	0	0	0
Pr13	0.024(2)	0.021(2)	0.114(4)	-0.005(2)	-0.004(1)	-0.001(1)
Pr14	0.024(3)	0.050(7)	0.107(8)	-0.005(5)	-0.002(3)	-0.003(3)
Pr15	0.029(3)	0.054(7)	0.072(6)	-0.009(4)	0.007(3)	0.003(3)
I1	0.060(5)	0.032(6)	0.079(6)	0	0	0
I2	0.035(2)	0.032(3)	0.028(2)	0	0	0
I3	0.024(1)	0.028(1)	0.035(1)	0.002(1)	-0.006(1)	0.003(1)
I4	0.017(1)	0.016(2)	0.060(3)	0.000	0	0
I5	0.039(1)	0.038(2)	0.044(1)	0.001(1)	-0.004(1)	-0.011(1)
I6	0.038(2)	0.029(2)	0.041(2)	-0.002(1)	0	0
I7	0.043(2)	0.035(2)	0.036(2)	-0.004(1)	0	0
I8	0.026(2)	0.020(3)	0.055(3)	0	0	0
I9	0.040(2)	0.035(3)	0.032(2)	0	0	0
I10	0.040(2)	0.036(2)	0.033(2)	0.001(1)	0	0
I11	0.041(2)	0.035(2)	0.029(1)	0.001(1)	0	0
I12	0.061(3)	0.026(3)	0.052(3)	0	0	0
I13	0.027(1)	0.035(2)	0.038(1)	0.004(1)	-0.001(1)	0.002(1)
I14	0.038(2)	0.039(3)	0.034(2)	0	0	0
I15	0.032(2)	0.038(3)	0.031(2)	0	0	0
I16	0.028(2)	0.049(4)	0.057(7)	-0.009(2)	0.000(2)	0.004(1)
I17	0.066(10)	0.096(18)	0.20(3)	-0.022(12)	-0.006(9)	-0.001(7)

Tabelle A-3.28: Kürzeste Abstände (\AA) für $\text{Pr}_{10}\text{C}_x\text{I}_{13,9}$ berechnet mit den Gitterparametern der Einkristallmessung

Pr1	– Pr1	3.378(4)		– I14	3.257(7)		– I15	3.238(7)
	– Pr3	3.808(3)		– C5	2.34(7)		– I16	3.176(5)
	– Pr4	3.993(2)	Pr8	– Pr8	3.464(7)		– C4	3.00(10)
	– Pr7	3.778(2)		– I8	3.492(5)	Pr13	– I5	3.387(7)
	– I1	3.347(3)		– I12	3.362(6)		– I6	3.183(4)
	– I3	3.256(2)		– I13	3.210(3)		– I7	3.118(4)
	– I4	3.321(4)		– C5	2.72(2)		– I10	3.118(4)
	– C1	2.73(1)		– C6	2.99(3)		– I11	3.114(4)
	– C2	2.94(8)	Pr9	– Pr10	3.675(11)		– I17	2.837(6)
Pr2	– Pr2	3.819(6)		– Pr13	4.013(6)	Pr14	– I2	3.139(8)
	– Pr3	3.630(4)		– Pr13	4.040(6)		– I3	3.569(12)
	– I4	3.199(4)		– Pr15	4.138(10)		– I6	3.121(9)
	– I5	3.138(3)		– I7	3.192(5)		– I7	3.036(9)
	– I8	3.209(5)		– I10	3.168(5)		– I9	3.045(8)
	– I12	3.472(6)		– I16	3.231(7)		– I16	2.636(15)
	– C2	2.67(6)		– I17	2.858(4)		– C3	2.02(7)
Pr3	– I3	3.240(3)	Pr10	– Pr13	3.995(6)	Pr15	– I10	3.059(9)
	– I5	3.154(3)		– Pr13	4.033(6)		– I11	3.086(8)
	– I6	3.568(4)		– Pr15	4.206(10)		– I13	3.567(11)
	– C2	1.84(7)		– I6	3.259(5)		– I14	3.158(9)
Pr4	– I2	3.304(5)		– I11	3.195(5)		– I15	3.139(9)
	– I3	3.166(2)		– I16	3.202(7)		– I16	2.532(14)
	– C1	2.28(5)		– I17	2.840(4)		– C4	1.91(13)
Pr5	– Pr8	3.813(3)	Pr11	– Pr15	4.012(10)	C1	– C1	1.44(10)
	– I13	3.218(3)		– I2	3.088(9)	C2	– C2	1.40(14)
	– I15	3.582(6)		– I16	3.126(5)	C3	– C4	1.26(15)
	– C6	1.80(13)		– C3	3.05(4)	C5	– C5	1.19(14)
	– C6	3.11(13)	Pr12	– Pr14	3.979(11)	C6	– C6	1.3(3)
Pr7	– Pr8	3.957(4)		– Pr15	3.991(10)			
	– I13	3.192(3)		– I9	3.074(7)			

Tabelle A-3.29: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_5\text{Br}_5$; Besetzungsfaktor G der gemischt besetzten Positionen; Valenz ν_i als Summe aller Bindungen: $\nu_i = \sum_j s_{ij}$

Atome	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	G	ν_i
Pr1	0.1494(1)	0.8334(1)	0.4104(1)	0.0129(1)	1	
Pr2	0.3538(1)	0.6382(1)	0.3232(1)	0.0137(1)	1	
Pr3	0.1418(1)	0.4660(1)	0.4052(1)	0.0160(1)	1	
Br1	0.0343(1)	0.6604(1)	0.5176(1)	0.0241(4)	0.752(10)	1.13
Cl11	0.0588(1)	0.6364(1)	0.5370(1)	0.0257(25)	0.248(10)	0.78
Br2	0.2186(1)	0.1274(1)	0.4092(1)	0.0239(4)	0.615(10)	0.99
Cl22	0.2400(1)	0.1066(1)	0.3989(1)	0.0209(15)	0.385(10)	0.80
Br3	0.2323(1)	0.8710(1)	0.2239(1)	0.0205(7)	0.333(10)	1.39
Cl33	0.2516(1)	0.8877(1)	0.2435(1)	0.0190(8)	0.667(10)	1.01
Br4	0.0114(1)	0.6371(1)	0.2395(1)	0.0213(6)	0.917(15)	1.06
Cl44	0	0.6389(1)	1/4	0.0213(6)	0.083(15)	0.72
Br5	0.0096(1)	0.0160(1)	0.5016(1)	0.0197(5)	0.759(13)	1.12
Cl55	0	0	1/2	0.0197(5)	0.241(13)	0.77
Cl6	1/2	0.8000(3)	1/4	0.0161(6)	1	1.02
Cl7	0	0.9757(3)	1/4	0.0143(5)	1	1.08
C1	0.2463(7)	0.6393(7)	0.4220(6)	0.0113(15)	1	

Tabelle A-3.30: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_5\text{Br}_5$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr1	0.0164(3)	0.0112(2)	0.0086(2)	0.0008(2)	-0.0007(2)	-0.0029(2)
Pr2	0.0178(3)	0.0119(2)	0.0120(2)	-0.0002(2)	0.0053(2)	0.0003(2)
Pr3	0.0193(3)	0.0146(3)	0.0123(2)	-0.0013(2)	0.0017(2)	-0.0057(2)
Br1	0.0286(8)	0.0228(7)	0.0249(6)	-0.0089(6)	0.0142(6)	-0.0093(6)
Cl11	0.0193(49)	0.0162(45)	0.346(56)	0.0071(40)	-0.0039(43)	0.0045(41)
Br2	0.0262(9)	0.0261(9)	0.0156(7)	0.0046(6)	-0.0004(7)	0.0019(7)
Cl22	0.0179(28)	0.0312(35)	0.0126(26)	0.0021(24)	0.0027(23)	0.0108(27)
Br3	0.0231(14)	0.0164(15)	0.0229(13)	0.0037(12)	0.0081(13)	0.0050(13)
Cl33	0.0216(17)	0.0129(16)	0.0225(16)	0.0071(14)	0.0065(14)	0.0052(15)
Br4	0.0221(12)	0.0172(7)	0.0193(10)	-0.0006(9)	-0.0026(9)	-0.0009(10)
Cl44	0.0221(12)	0.0172(7)	0.0193(10)	-0.0006(9)	-0.0026(9)	-0.0009(10)
Br5	0.0198(9)	0.0245(12)	0.0137(7)	0.0027(7)	0.0032(6)	0.0048(9)
Cl55	0.0198(9)	0.0245(12)	0.0137(7)	0.0027(7)	0.0032(6)	0.0048(9)
Cl6	0.0202(14)	0.0129(13)	0.0145(12)	0	0.0036(11)	0
Cl7	0.0175(13)	0.0111(12)	0.0116(11)	0	-0.0005(10)	0
C1	0.015(4)	0.009(3)	0.009(3)	-0.001(3)	0.002(3)	-0.002(3)

Tabelle A-3.31: Kürzeste Abstände (\AA) für $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_5\text{Br}_5$ berechnet mit den Gitterparametern der Einkristallmessung

Pr1	– Pr1	3.607(1)		– Cl7	2.975(2)		– C1	2.295(8)
	– Pr2	3.777(1)		– C1	2.393(8)	Pr3	– Br1	3.174(1)
	– Pr2	3.924(1)		– C1	2.404(7)		– Br1	3.194(1)
	– Pr3	3.816(1)	Pr2	– Pr3	3.854(1)		– Br2	2.931(1)
	– Pr3	3.879(1)		– Br1	3.131(1)		– Br3	3.006(1)
	– Br1	3.056(1)		– Br2	3.142(1)		– Br4	3.047(1)
	– Br2	3.199(1)		– Br3	3.013(2)		– Br4	3.071(1)
	– Br3	3.168(1)		– Br3	3.041(2)		– Cl11	3.011(1)
	– Br4	3.289(1)		– Br5	3.071(1)		– Cl11	3.256(1)
	– Br4	3.307(1)		– Br5	3.088(1)		– Cl22	2.876(1)
	– Br5	3.202(1)		– Cl11	3.074(1)		– Cl33	2.985(1)
	– Br5	3.209(1)		– Cl22	3.043(1)		– Cl44	3.060(1)
	– Cl11	3.187(1)		– Cl33	2.992(1)		– Cl6	3.018(2)
	– Cl22	3.119(1)		– Cl33	3.007(1)		– C1	2.269(8)
	– Cl33	3.111(1)		– Cl55	3.072(1)	C1	– C1	3.16(1)
	– Cl44	3.277(1)		– Cl6	3.011(2)			
	– Cl55	3.199(1)		– Cl7	3.014(2)			

Tabelle A-3.32: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10}$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Pr1	0.1416(1)	0.8558(1)	0.4530(1)	0.0152(1)
Pr2	0.2831(1)	0.6262(1)	0.2965(1)	0.0163(1)
Pr3	0.1267(1)	0.4130(1)	0.4365(1)	0.0164(1)
Cl1	0.3690(1)	0.3521(2)	0.2365(1)	0.0202(3)
Cl2	–0.0192(1)	0.6387(2)	0.4184(1)	0.0211(3)
Cl3	0.2388(1)	0.1404(2)	0.4042(1)	0.0193(3)
Cl4	0.1259(1)	0.4089(2)	0.2543(1)	0.0204(3)
Cl5	0.4778(1)	0.6226(2)	0.4014(1)	0.0241(4)
C1	0.2295(4)	0.6174(8)	0.4284(4)	0.0160(11)

Tabelle A-3.33: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr1	0.0154(2)	0.0160(2)	0.0144(2)	0.0001(1)	0.0024(1)	0.0003(1)
Pr2	0.0191(2)	0.0168(2)	0.0136(2)	-0.0002(1)	0.0042(1)	-0.0006(1)
Pr3	0.0171(2)	0.0158(2)	0.0171(2)	-0.0007(1)	0.0049(1)	-0.0015(1)
Cl1	0.0213(7)	0.0201(9)	0.0193(7)	-0.0022(5)	0.0026(5)	0.0005(5)
Cl2	0.0184(7)	0.0250(10)	0.0202(7)	0.0015(5)	0.0034(5)	-0.0010(5)
Cl3	0.0212(7)	0.0201(9)	0.0169(6)	0.0002(5)	0.0032(5)	0.0006(5)
Cl4	0.0205(7)	0.0216(9)	0.0186(7)	-0.0018(5)	0.0014(5)	0.0008(5)
Cl5	0.0206(7)	0.0301(11)	0.0216(7)	-0.0017(6)	0.0032(5)	0.0004(6)
C1	0.018(3)	0.012(3)	0.019(3)	0.000(2)	0.005(2)	-0.001(2)

Tabelle A-3.34: Kürzeste Abstände (\AA) für $\text{Pr}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10}$ berechnet mit den Gitterparametern der Einkristallmessung

Pr1	- Pr1	3.656(1)		- C1	2.413(7)	Pr3	- Cl2	2.797(2)
	- Pr2	3.885(1)		- C1	2.450(6)		- Cl2	2.918(2)
	- Pr2	3.932(1)	Pr2	- Pr3	3.767(1)		- Cl3	2.903(2)
	- Pr3	3.837(1)		- Cl1	2.866(2)		- Cl3	2.948(2)
	- Pr3	3.978(1)		- Cl1	2.869(2)		- Cl4	2.858(2)
	- Cl1	2.958(2)		- Cl3	3.126(2)		- Cl5	3.250(2)
	- Cl2	2.909(2)		- Cl4	2.885(2)		- C1	2.283(6)
	- Cl3	2.953(2)		- Cl4	2.908(2)	C1	- C1	3.21(1)
	- Cl5	3.000(2)		- Cl5	2.969(2)			
	- Cl5	3.261(2)		- C1	2.291(6)			

Tabelle A-3.35: *Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Ce₆C₂Cl₁₀*

Summenformel	Ce ₆ C ₂ Cl ₁₀
Molmasse	1219.24 g/mol
Farbe, Form	orange transparent, Polyeder
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.56086 Å (AgKα)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Zelldimensionen	$a = 13.899(3)$ Å, $b = 8.710(2)$ Å, $c = 15.765(3)$ Å, $\beta = 98.22(3)^\circ$
Zellvolumen	1888.8(7) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte	4.288 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	8.197 mm ⁻¹
$F(000)$	2120
Kristallgröße	0.18 mm × 0.14 mm × 0.08 mm
Diffraktometer	IPDS I (Stoe, Darmstadt)
Gemessener ϑ -Bereich	$2.49^\circ \leq \vartheta \leq 28.12^\circ$
Indexbereich	$-20 \leq h \leq 20$, $-14 \leq k \leq 14$, $-26 \leq l \leq 26$
Anzahl d. gemessenen Reflexe / unabhängig	32270 / 4356
Absorptionskorrektur	numerisch
Max., min. Transmission	0.5735, 0.4121
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	SHELXL 97
Daten / Parameter	3399 / 82
Goodness-of-Fit für F^2	1.041
R -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0347$, $wR2 = 0.0766$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0527$, $wR2 = 0.0854$
Größtes Maximum / Minimum	3.583 / -2.631 e·Å ⁻³

Tabelle A-3.36: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Ce}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10}$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ce1	0.1410(1)	0.8555(1)	0.4524(1)	0.0089(1)
Ce2	0.2826(1)	0.6263(1)	0.2963(1)	0.0099(1)
Ce3	0.1261(1)	0.4130(1)	0.4359(1)	0.0105(1)
Cl1	0.3689(1)	0.3529(1)	0.2369(1)	0.0140(2)
Cl2	-0.0200(1)	0.6384(1)	0.4189(1)	0.0147(2)
Cl3	0.2379(1)	0.1404(1)	0.4048(1)	0.0135(2)
Cl4	0.1256(1)	0.4080(1)	0.2538(1)	0.0143(2)
Cl5	0.4771(1)	0.6223(2)	0.4018(1)	0.0183(2)
C1	0.2286(4)	0.6181(5)	0.4290(3)	0.0091(7)

Tabelle A-3.37: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Ce}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ce1	0.0096(1)	0.0081(1)	0.0092(1)	0.0002(1)	0.0024(1)	0.0004(1)
Ce2	0.0131(1)	0.0087(1)	0.0087(1)	-0.0003(1)	0.0041(1)	-0.0004(1)
Ce3	0.0118(1)	0.0081(1)	0.0126(1)	-0.0008(1)	0.0049(1)	-0.0013(1)
Cl1	0.0145(6)	0.0133(4)	0.0143(4)	-0.0021(3)	0.0027(4)	0.0005(4)
Cl2	0.0121(6)	0.0166(5)	0.0158(5)	0.0017(4)	0.0033(4)	-0.0004(4)
Cl3	0.0157(6)	0.0115(4)	0.0134(4)	0.0006(3)	0.0022(4)	0.0012(4)
Cl4	0.0150(6)	0.0126(4)	0.0154(5)	-0.0020(3)	0.0021(4)	0.0010(4)
Cl5	0.0142(6)	0.0241(6)	0.0167(5)	-0.0019(4)	0.0029(4)	0.0002(4)
C1	0.010(2)	0.008(2)	0.010(2)	0.001(1)	0.004(1)	0.001(1)

Tabelle A-3.38: Kürzeste Abstände (\AA) für $\text{Ce}_6\text{C}_2\text{Cl}_{10}$ berechnet mit den Gitterparametern der Einkristallmessung

Ce1	- Ce1	3.675(1)		- C1	2.422(5)	Ce3	- Cl2	2.809(1)
	- Ce2	3.912(1)		- C1	2.453(4)		- Cl2	2.929(2)
	- Ce2	3.955(1)	Ce2	- Ce3	3.794(1)		- Cl3	2.918(1)
	- Ce3	3.866(1)		- Cl1	2.880(1)		- Cl3	2.957(2)
	- Ce3	4.002(1)		- Cl1	2.882(1)		- Cl4	2.871(1)
	- Cl1	2.968(1)		- Cl3	3.145(1)		- Cl5	3.267(2)
	- Cl2	2.919(1)		- Cl4	2.899(1)		- C1	2.297(4)
	- Cl3	2.971(1)		- Cl4	2.926(1)	C1	- C1	3.20(1)
	- Cl5	3.016(2)		- Cl5	2.963(2)			
	- Cl5	3.272(2)		- C1	2.323(4)			

Tabelle A-3.39: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für Ce_4CCl_8

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ce1	0.1999(1)	0.5613(1)	0.8635(1)	0.0089(2)
Ce2	-0.2888(1)	-0.0598(1)	0.3691(1)	0.0110(2)
Ce3	-0.0989(1)	0.4539(1)	0.5627(1)	0.0090(2)
Ce4	-0.5888(1)	0.0596(1)	0.0621(1)	0.0110(2)
Ce5	0.2219(1)	0.2791(1)	0.7026(1)	0.0097(2)
Ce6	-0.2713(1)	0.2291(1)	0.2040(1)	0.0131(2)
Ce7	-0.4443(1)	0.2989(1)	-0.0021(1)	0.0143(2)
Ce8	0.0530(1)	0.2275(1)	0.4955(1)	0.0090(2)
Ce9	-0.2348(1)	-0.2105(1)	0.2307(1)	0.0108(2)
Ce10	0.2522(1)	0.7324(1)	0.7273(1)	0.0083(2)
Ce11	-0.0163(1)	-0.2857(1)	0.4277(1)	0.0116(2)
Ce12	0.4907(1)	0.7787(1)	0.9355(1)	0.0100(2)
Ce13	-0.0607(1)	0.0855(1)	0.6068(1)	0.0104(2)
Ce14	-0.5843(1)	0.4039(1)	0.0996(1)	0.0091(2)
Ce15	0.1535(1)	0.9266(1)	0.8204(1)	0.0093(2)
Ce16	-0.3541(1)	-0.4061(1)	0.3264(1)	0.0099(2)
Cl1	0.0974(5)	0.5068(5)	0.7130(3)	0.0113(7)
Cl2	-0.3937(5)	0.0031(5)	0.2167(3)	0.0132(7)
Cl3	-0.5477(6)	0.5424(4)	0.0013(3)	0.0150(10)
Cl4	-0.1183(5)	-0.5371(4)	0.4275(3)	0.0115(9)
Cl5	-0.0227(6)	-0.0410(4)	0.5042(3)	0.0154(10)
Cl6	0.1835(6)	0.4438(5)	0.4893(3)	0.0202(11)
Cl7	0.3631(5)	0.5013(5)	0.7139(4)	0.0197(8)
Cl8	0.4018(5)	0.0504(4)	0.9267(3)	0.0149(10)
Cl9	0.6281(6)	0.5611(5)	0.9357(3)	0.0251(12)
Cl10	-0.2087(6)	0.2861(4)	0.6060(4)	0.0222(12)
Cl11	-0.0025(5)	0.7287(4)	0.8146(3)	0.0176(10)
Cl12	0.0759(5)	0.6349(4)	0.5737(3)	0.0181(11)
Cl13	0.0783(5)	0.1819(4)	0.7515(2)	0.0150(9)
Cl14	-0.6569(6)	0.3678(5)	-0.1443(3)	0.0241(13)
Cl15	-0.4602(5)	-0.1549(4)	0.0712(3)	0.0157(10)
Cl16	-0.1773(6)	0.1638(5)	0.3640(3)	0.0237(12)
Cl17	0.0111(5)	0.8265(4)	0.6716(3)	0.0175(10)
Cl18	-0.5056(5)	-0.2012(5)	0.3091(4)	0.0226(11)
Cl19	-0.2212(5)	0.3950(5)	0.1242(3)	0.0145(9)
Cl20	-0.6779(6)	0.1880(5)	0.1302(3)	0.0217(11)
Cl21	-0.0457(6)	-0.4076(5)	0.3058(3)	0.0249(12)
Cl22	-0.2482(6)	0.2778(5)	-0.0248(3)	0.0226(11)
Cl23	0.2334(6)	-0.2635(6)	0.4617(3)	0.0249(12)

Cl24	0.2301(6)	0.0073(4)	0.7191(4)	0.0261(10)
Cl25	-0.3911(6)	0.3549(5)	0.2511(3)	0.0251(13)
Cl26	0.4972(6)	0.8379(6)	0.8192(3)	0.0259(12)
Cl27	0.2962(6)	0.1843(6)	0.6188(3)	0.0279(12)
Cl28	-0.0178(5)	-0.0739(4)	0.3442(3)	0.0212(9)
Cl29	-0.4366(7)	-0.3736(5)	0.1780(3)	0.0336(16)
Cl30	0.2112(5)	0.8952(5)	0.9610(2)	0.0243(10)
Cl31	-0.1925(6)	0.0137(4)	0.1697(3)	0.0268(11)
Cl32	-0.3044(5)	0.0300(6)	0.4850(3)	0.0300(12)
C1	0.023(2)	0.266(1)	0.585(1)	0.000(3)
C2	-0.233(2)	-0.243(2)	0.336(1)	0.015(4)
C3	0.273(2)	0.746(2)	0.841(1)	0.014(4)
C4	-0.467(2)	0.244(2)	0.088(1)	0.011(3)

Tabelle A-3.40: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für Ce_4CCl_8

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ce1	0.0132(6)	0.0090(4)	0.0070(5)	0.0005(3)	0.0073(5)	-0.0008(4)
Ce2	0.0191(7)	0.0086(4)	0.0091(5)	-0.0024(3)	0.0105(5)	-0.0024(4)
Ce3	0.0134(6)	0.0078(4)	0.0082(4)	0.0011(3)	0.0077(5)	0.0007(4)
Ce4	0.0154(7)	0.0089(4)	0.0090(5)	-0.0031(4)	0.0074(5)	0.0006(4)
Ce5	0.0138(6)	0.0075(4)	0.0072(5)	-0.0013(3)	0.0060(5)	-0.0017(4)
Ce6	0.0135(6)	0.0142(4)	0.0079(4)	0.0017(4)	0.0042(4)	-0.0005(4)
Ce7	0.0154(7)	0.0207(5)	0.0077(5)	0.0013(4)	0.0074(5)	0.0012(5)
Ce8	0.0139(6)	0.0095(4)	0.0073(4)	-0.0003(4)	0.0083(5)	-0.0005(4)
Ce9	0.0162(7)	0.0116(4)	0.0067(4)	0.0005(4)	0.0079(5)	0.0011(4)
Ce10	0.0136(6)	0.0078(4)	0.0067(4)	-0.0008(4)	0.0078(5)	0.0005(4)
Ce11	0.0137(7)	0.0147(4)	0.0065(5)	0.0004(3)	0.0061(5)	-0.0022(4)
Ce12	0.0158(7)	0.0101(4)	0.0065(5)	-0.0009(3)	0.0079(5)	-0.0007(4)
Ce13	0.0178(7)	0.0077(4)	0.0088(5)	-0.0010(3)	0.0096(5)	-0.0030(4)
Ce14	0.0134(7)	0.0076(4)	0.0059(5)	-0.0003(3)	0.0055(5)	0.0000(4)
Ce15	0.0154(7)	0.0078(3)	0.0096(5)	0.0014(3)	0.0101(5)	0.0018(4)
Ce16	0.0129(7)	0.0092(4)	0.0102(5)	0.0009(4)	0.0082(5)	-0.0016(4)
Cl1	0.017(3)	0.012(1)	0.008(1)	-0.0007(11)	0.009(2)	-0.0041(17)
Cl2	0.019(3)	0.015(1)	0.007(1)	0.0017(11)	0.009(2)	0.0028(19)
Cl3	0.028(3)	0.012(2)	0.010(2)	-0.0012(16)	0.015(2)	-0.0002(18)
Cl4	0.013(3)	0.014(2)	0.010(2)	0.0000(16)	0.008(2)	0.0021(17)
Cl5	0.020(3)	0.013(2)	0.018(2)	-0.0027(16)	0.013(2)	-0.0050(17)
Cl6	0.026(3)	0.024(2)	0.015(2)	-0.0044(18)	0.015(2)	-0.010(2)
Cl7	0.036(3)	0.011(1)	0.025(2)	0.0022(12)	0.025(3)	-0.0012(19)
Cl8	0.019(3)	0.013(2)	0.012(2)	-0.0012(15)	0.009(2)	-0.0024(17)
Cl9	0.028(4)	0.025(2)	0.021(2)	-0.0025(19)	0.013(2)	0.008(2)
Cl10	0.035(3)	0.009(2)	0.043(3)	0.0046(18)	0.034(3)	-0.0007(18)

Cl11	0.012(3)	0.017(2)	0.026(2)	-0.0002(18)	0.012(2)	0.0008(17)
Cl12	0.029(3)	0.019(2)	0.009(2)	-0.0060(15)	0.013(2)	-0.0122(19)
Cl13	0.020(3)	0.014(2)	0.014(2)	0.0016(14)	0.012(2)	0.0030(16)
Cl14	0.025(3)	0.026(2)	0.007(2)	-0.0014(17)	0.002(2)	0.014(2)
Cl15	0.014(3)	0.020(2)	0.007(2)	0.0001(15)	0.0036(19)	0.0084(16)
Cl16	0.019(3)	0.016(2)	0.016(2)	-0.0003(17)	-0.001(2)	-0.0053(18)
Cl17	0.016(3)	0.015(2)	0.017(2)	0.0017(14)	0.008(2)	0.0024(17)
Cl18	0.002(3)	0.020(2)	0.037(3)	-0.001(2)	0.007(2)	0.0021(17)
Cl19	0.009(2)	0.026(2)	0.011(2)	0.0004(16)	0.0071(19)	-0.0075(17)
Cl20	0.035(3)	0.016(2)	0.024(2)	-0.0035(18)	0.023(3)	-0.0010(19)
Cl21	0.042(4)	0.021(2)	0.018(2)	0.0035(18)	0.021(3)	0.009(2)
Cl22	0.023(3)	0.031(2)	0.017(2)	0.0027(17)	0.014(2)	0.006(2)
Cl23	0.014(3)	0.029(3)	0.017(2)	0.0049(17)	0.002(2)	-0.007(2)
Cl24	0.036(4)	0.009(1)	0.050(3)	0.0006(16)	0.034(3)	0.0009(19)
Cl25	0.035(3)	0.019(2)	0.012(2)	-0.0003(15)	0.009(2)	0.0118(19)
Cl26	0.026(3)	0.042(3)	0.012(2)	-0.003(2)	0.013(2)	-0.008(2)
Cl27	0.015(3)	0.055(3)	0.013(2)	0.003(2)	0.008(2)	0.011(2)
Cl28	0.019(3)	0.026(2)	0.021(2)	-0.0018(17)	0.014(2)	-0.0054(17)
Cl29	0.048(4)	0.034(3)	0.014(2)	-0.0040(19)	0.015(3)	-0.028(3)
Cl30	0.019(3)	0.043(3)	0.007(2)	-0.0006(17)	0.0053(18)	-0.013(2)
Cl31	0.047(3)	0.014(2)	0.041(3)	0.0009(18)	0.037(3)	0.0019(19)
Cl32	0.010(3)	0.060(3)	0.013(2)	-0.004(2)	0.0023(19)	0.018(2)

Tabelle A-3.41: Kürzeste Abstände (Å) für Ce_4CCl_8 berechnet mit den Gitterparametern der Einkristallmessung

Ce1	- Ce15	3.913(1)	- Cl5	3.062(6)	- Cl14	2.877(6)	
	- Ce12	3.967(2)	- C22	3.135(5)	- Cl3	2.935(5)	
	- Ce10	4.003(1)	- Cl26	3.347(6)	- Cl22	2.998(6)	
	- Cl11	2.865(5)	- C2	2.34(2)	- Cl8	3.125(5)	
	- Cl14	2.885(5)	Ce3	- Ce13	3.948(1)	- Cl9	3.491(6)
	- Cl1	2.903(6)		- Ce8	3.996(2)	- C4	2.338(18)
	- Cl3	2.981(6)	- Ce5	3.999(2)	Ce8	- Ce13	3.960(2)
	- Cl6	3.011(5)	- Cl10	2.833(5)		- Cl27	2.828(6)
	- Cl21	3.193(6)	- Cl1	2.889(6)	- Cl16	2.846(6)	
	- C3	2.36(2)	- Cl12	2.926(5)	- Cl6	2.929(5)	
Ce2	- Ce16	3.728(1)	- Cl4	2.943(5)	- Cl30	2.977(5)	
	- Ce11	3.894(2)	- Cl9	3.067(7)	- Cl5	3.043(5)	
	- Ce9	3.970(2)	- Cl2	3.003(5)	- Cl4	3.102(5)	
	- Cl18	2.815(6)	- Cl16	3.152(6)	- C1	2.338(15)	
	- Cl16	2.828(5)	- C4	2.40(2)	Ce9	- Ce11	3.722(2)
	- Cl32	2.933(5)	Ce7	- Ce14		3.928(2)	- Ce16
	- Cl2	2.952(6)		- Cl19	2.854(5)	- Cl29	2.819(6)

	- Cl28	2.895(5)		- Cl23	3.015(6)	Ce12	- Ce15	3.993(2)
	- Cl21	2.927(6)		- Cl8	3.023(5)		- Cl26	2.779(5)
	- Cl31	2.957(5)		- C4	2.375(2)		- Cl15	2.845(5)
	- Cl2	2.989(5)	Ce5	- Ce13	3.692(2)		- Cl9	2.942(5)
	- Cl15	3.125(5)		- Ce8	3.885(1)		- Cl32	3.048(5)
	- Cl10	3.172(6)		- Cl27	2.818(6)		- Cl8	3.053(5)
	- C2	2.41(2)		- Cl24	2.868(5)		- Cl3	3.098(5)
Ce10	- Ce15	3.718(2)		- Cl7	2.927(5)		- C3	2.44(2)
	- Ce12	3.886(1)		- Cl13	2.939(5)	Ce13	- Cl32	2.845(5)
	- Cl17	2.886(6)		- Cl14	3.000(5)		- Cl13	2.851(5)
	- Cl24	2.893(5)		- Cl1	3.012(5)		- Cl10	2.898(6)
	- Cl26	2.896(6)		- Cl18	3.094(6)		- Cl17	2.968(4)
	- Cl6	3.066(6)		- C1	2.437(16)		- Cl5	2.990(5)
	- Cl7	3.242(5)	Ce6	- Ce14	3.878(2)		- Cl31	3.061(5)
	- C4	2.422(18)		- Ce7	3.891(2)		- Cl24	3.285(6)
Ce15	- Cl30	2.839(4)		- Cl25	2.755(6)		- C1	2.406(15)
	- Cl11	2.907(5)		- Cl31	2.801(5)	Ce14	- Cl20	2.875(6)
	- Cl17	2.934(5)		- Cl19	2.875(5)		- Cl25	2.892(5)
	- Cl13	2.964(4)		- Cl11	2.989(6)		- Cl29	2.901(5)
	- Cl8	3.036(6)		- Cl7	2.961(5)		- Cl3	2.952(5)
	- Cl28	3.090(5)		- Cl20	2.999(6)		- Cl23	2.996(5)
	- Cl24	3.160(5)		- Cl12	3.023(5)		- C3	2.35(2)
	- Cl19	3.160(5)		- Cl1	3.048(5)	Ce16	- Cl18	2.832(5)
	- Cl22	3.349(6)		- C3	2.44(2)		- Cl29	2.892(5)
	- C1	2.423(15)	Ce11	- Ce16	3.915(2)		- Cl25	2.911(5)
Ce4	- Ce14	3.703(1)		- Cl21	2.870(5)		- Cl4	2.946(5)
	- Ce6	3.956(2)		- Cl12	2.905(5)		- Cl9	3.107(6)
	- Ce7	3.961(2)		- Cl28	2.920(5)		- Cl22	3.108(5)
	- Cl15	2.776(5)		- Cl4	2.975(5)		- Cl7	3.257(6)
	- Cl20	2.812(6)		- Cl23	2.997(7)		- C2	2.29(2)
	- Cl30	2.869(5)		- Cl5	3.134(5)			
	- Cl2	2.958(6)		- C2	2.44(2)			

Tabelle A-3.42: Atomkoordinaten und äquiv. isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Pr}_5\text{CCl}_{10}$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Pr1	0	0	0.1435(2)	0.0130(3)
Pr2	0.8220(1)	0.8891(1)	0.5685(1)	0.0120(2)
Pr3	2/3	1/3	0.0452(2)	0.0129(3)
Pr4	0.7271(1)	0.5099(1)	0.4747(1)	0.0141(2)
Pr5	1/3	2/3	0.0226(2)	0.0124(3)
Pr6	0.4340(1)	0.5868(1)	0.5937(1)	0.0140(2)
Pr7	0.6738(1)	0.9990(1)	0.0750(2)	0.0248(2)
Cl1	0.6217(3)	0.1665(3)	-0.2368(5)	0.0232(7)
Cl2	0.9381(3)	0.8318(3)	0.8543(5)	0.0166(7)
Cl3	0.7496(3)	0.5602(3)	0.1010(5)	0.0219(7)
Cl4	0.4948(3)	0.4427(3)	0.3585(4)	0.0230(8)
Cl5	0.7714(3)	0.8541(3)	0.1900(4)	0.0203(7)
Cl6	0.9156(3)	0.7331(3)	0.4278(5)	0.0232(8)
Cl7	0.2626(2)	0.4966(2)	0.3155(6)	0.0185(7)
Cl8	0.4664(3)	0.5732(3)	0.9711(4)	0.0182(7)
Cl9	0.6199(3)	0.8722(3)	0.7277(5)	0.0270(8)
Cl10	0.6669(3)	0.6616(3)	0.6296(5)	0.0243(8)
C1	0	0	0.463(3)	0.009(4)
C2	2/3	1/3	0.369(3)	0.012(5)
C3	1/3	2/3	0.699(3)	0.010(5)

Tabelle A-3.43: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Pr}_5\text{CCl}_{10}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr1	0.0141(4)	0.0141(4)	0.0109(6)	0	0	0.0070(2)
Pr2	0.0082(3)	0.0104(3)	0.0151(5)	0.0011(3)	0.0022(3)	0.0029(3)
Pr3	0.0142(4)	0.0142(4)	0.0105(7)	0	0	0.0071(2)
Pr4	0.0169(4)	0.0095(4)	0.0155(4)	-0.0023(3)	-0.0011(3)	0.0064(3)
Pr5	0.0136(4)	0.0136(4)	0.0100(7)	0	0	0.00678(19)
Pr6	0.0140(4)	0.0180(4)	0.0137(4)	-0.0001(3)	0.0017(3)	0.0108(3)
Pr7	0.0211(4)	0.0308(4)	0.0243(4)	-0.0102(4)	-0.0041(4)	0.0144(4)
Cl1	0.0233(18)	0.0214(19)	0.0189(18)	-0.0044(14)	0.0007(15)	0.0067(16)
Cl2	0.0180(18)	0.0166(16)	0.0152(17)	0.0011(12)	0.0015(13)	0.0087(13)
Cl3	0.032(2)	0.0151(16)	0.0188(18)	0.0026(13)	-0.0001(15)	0.0122(15)
Cl4	0.0181(17)	0.0306(19)	0.0224(17)	-0.0036(15)	-0.0067(14)	0.0137(16)
Cl5	0.0158(17)	0.0196(17)	0.0208(18)	-0.0031(14)	-0.0007(13)	0.0053(14)
Cl6	0.0190(17)	0.0173(17)	0.025(2)	-0.0066(14)	0.0016(14)	0.0025(14)
Cl7	0.0228(18)	0.0160(18)	0.0156(17)	0.0026(14)	-0.0004(14)	0.0089(15)
Cl8	0.0198(16)	0.0239(18)	0.0151(17)	0.0017(14)	-0.0018(14)	0.0141(15)
Cl9	0.0216(18)	0.041(2)	0.0248(19)	-0.0086(17)	-0.0011(14)	0.0206(17)
Cl10	0.0134(17)	0.0137(16)	0.045(2)	-0.0026(16)	0.0042(16)	0.0059(13)
C1	0.008(6)	0.008(6)	0.012(10)	0	0	0.004(3)
C2	0.008(7)	0.008(7)	0.020(12)	0	0	0.004(3)
C3	0.015(7)	0.015(7)	0.000(10)	0	0	0.008(4)

Tabelle A-3.44: Kürzeste Abstände (\AA) für $\text{Pr}_5\text{CCl}_{10}$ berechnet mit den Gitterparametern der Einkristallmessung

Pr1	– Pr2	3.800(1)		– C2	2.37(2)		– Cl7	2.912(4)
	– Cl2	2.831(3)	Pr4	– Pr4	3.775(1)		– Cl7	2.994(4)
	– Cl5	2.958(4)		– Cl1	2.901(4)		– Cl8	2.822(3)
	– C1	2.34(2)		– Cl1	3.112(4)		– Cl9	2.910(4)
Pr2	– Pr2	3.780(1)		– Cl3	2.803(3)		– Cl10	2.899(3)
	– Cl2	2.970(3)		– Cl4	3.025(3)		– C3	2.328(7)
	– Cl2	2.997(3)		– Cl4	3.243(4)	Pr7	– Cl1	3.602(4)
	– Cl5	2.842(3)		– Cl6	2.936(3)		– Cl2	3.190(3)
	– Cl6	2.955(3)		– Cl10	2.885(3)		– Cl3	3.062(4)
	– Cl6	3.231(4)		– C2	2.312(8)		– Cl4	2.958(3)
	– Cl9	2.962(3)	Pr5	– Pr6	3.832(1)		– Cl5	3.081(3)
	– Cl10	2.858(3)		– Cl7	2.984(4)		– Cl6	3.123(4)
	– C1	2.314(7)		– Cl8	2.790(3)		– Cl7	3.417(4)
Pr3	– Pr4	3.825(1)		– C3	2.37(2)		– Cl8	3.104(3)
	– Cl1	2.942(3)	Pr6	– Pr6	3.806(1)		– Cl9	2.976(4)
	– Cl3	2.818(3)		– Cl4	3.081(4)			

Tabelle A-3.45: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Pr}_5\text{CBr}_{10}$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Pr1	2/3	1/3	0.3122(5)	0.0194(7)
Pr2	0.6062(2)	0.1625(2)	0.8977(3)	0.0200(4)
Pr3	1/3	2/3	0.2133(5)	0.0186(7)
Pr4	0.2722(2)	0.4953(2)	0.8032(3)	0.0191(5)
Pr5	0	0	0.3585(5)	0.0188(8)
Pr6	0.1738(2)	0.1023(2)	0.7719(3)	0.0209(8)
Pr7	0.0100(2)	0.3396(2)	0.2951(4)	0.0292(5)
Br1	0.7901(3)	0.2888(3)	0.6018(6)	0.0290(8)
Br2	0.1018(3)	–0.0676(3)	0.0560(7)	0.0245(7)
Br3	0.1657(3)	0.5579(3)	0.5110(6)	0.0225(8)
Br4	0.5853(3)	0.1036(3)	0.2689(6)	0.0280(8)
Br5	0.2293(3)	0.1406(3)	0.3989(6)	0.0244(8)
Br6	0.3853(3)	0.1628(3)	0.0124(5)	0.0265(8)
Br7	0.0845(3)	0.2819(3)	0.6412(6)	0.0296(9)
Br8	0.6626(3)	0.0060(3)	0.7394(6)	0.0305(10)
Br9	0.0682(3)	0.4814(3)	0.9417(5)	0.0260(8)
Br10	0.1798(3)	0.7439(3)	0.1795(5)	0.0248(8)
C1	2/3	1/3	0.992(6)	0.003(9)
C2	1/3	2/3	0.907(7)	0.009(10)
C3	0	0	0.665(8)	0.017(13)

Tabelle A-3.46: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Pr}_5\text{CBr}_{10}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr1	0.0199(10)	0.0199(10)	0.0183(17)	0.000	0.000	0.0100(5)
Pr2	0.0220(10)	0.0153(9)	0.0218(10)	-0.0021(8)	0.0003(8)	0.0085(8)
Pr3	0.0197(11)	0.0197(11)	0.0165(17)	0.000	0.000	0.0099(5)
Pr4	0.0192(9)	0.0169(9)	0.0213(12)	-0.0016(8)	-0.0007(8)	0.0092(8)
Pr5	0.0190(11)	0.0190(11)	0.0183(19)	0.000	0.000	0.0095(5)
Pr6	0.0177(9)	0.0203(9)	0.0228(12)	-0.0004(8)	-0.0013(8)	0.0082(8)
Pr7	0.0288(11)	0.0237(10)	0.0293(10)	0.0038(9)	-0.0055(10)	0.0087(10)
Br1	0.036(2)	0.028(2)	0.0254(19)	-0.0014(17)	-0.0052(17)	0.0179(18)
Br2	0.027(2)	0.0239(19)	0.026(2)	0.0005(16)	0.0005(17)	0.0151(17)
Br3	0.0225(18)	0.0207(18)	0.0218(18)	0.0010(14)	0.0011(15)	0.0088(15)
Br4	0.032(2)	0.0208(18)	0.026(2)	0.0019(15)	-0.0010(16)	0.0098(16)
Br5	0.0206(18)	0.0272(18)	0.0238(18)	0.0016(15)	0.0033(15)	0.0108(15)
Br6	0.0262(19)	0.0241(19)	0.0265(18)	0.0060(16)	0.0046(15)	0.0104(15)
Br7	0.0239(18)	0.0211(17)	0.033(2)	0.0024(17)	-0.0049(16)	0.0035(15)
Br8	0.0211(18)	0.0182(17)	0.049(3)	-0.0030(17)	0.0097(19)	0.0073(15)
Br9	0.0214(18)	0.032(2)	0.0264(19)	0.0075(15)	0.0052(14)	0.0146(16)
Br10	0.0265(19)	0.0284(19)	0.0246(17)	0.0019(15)	0.0032(15)	0.0176(16)

Tabelle A-3.47: Kürzeste Abstände (\AA) für $\text{Pr}_5\text{CBr}_{10}$ berechnet mit den Gitterparametern der Einkristallmessung

Pr1	- Pr2	3.864(4)		- C2	2.35(7)		- Br2	3.107(5)
	- Br1	3.130(5)	Pr4	- Pr4	3.812(3)		- Br5	2.952(5)
	- Br4	2.971(4)		- Br3	3.118(4)		- Br6	3.320(5)
	- C1	2.46(5)		- Br3	3.134(4)		- Br7	3.089(5)
Pr2	- Pr2	3.803(3)		- Br7	3.204(4)		- Br8	3.085(5)
	- Br1	3.033(5)		- Br8	3.012(4)		- C3	2.36(2)
	- Br1	3.293(5)		- Br9	3.077(4)	Pr7	- Br1	3.145(5)
	- Br4	2.946(5)		- Br9	3.331(4)		- Br2	3.516(5)
	- Br6	3.164(4)		- Br10	2.991(4)		- Br3	3.296(5)
	- Br6	3.353(4)		- C2	2.34(2)		- Br4	3.254(5)
	- Br8	3.048(5)	Pr5	- Pr6	3.869(3)		- Br5	3.298(5)
	- Br9	3.154(4)		- Br2	3.171(5)		- Br6	3.115(5)
	- C1	2.312(15)		- Br5	2.947(4)		- Br7	3.143(5)
Pr3	- Pr4	3.839(4)		- C3	2.35(6)		- Br9	3.258(5)
	- Br3	3.141(5)	Pr6	- Pr6	3.834(4)		- Br10	3.266(5)
	- Br10	2.989(4)		- Br2	3.070(5)			

Tabelle A-3.48: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $Pr_{15}C_3Cl_{4.5}Br_{25.5}$

Summenformel	$Pr_{15}C_3Cl_{4.5}Br_{25.5}$
Molmasse	4280.22 g/mol
Farbe, Form	schwarz-grün, Fragment
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P3$
Zelldimensionen	$a = 14.474(2)$ Å, $c = 7.653(1)$ Å
Zellvolumen	1388.4(3) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	1
Berechnete Dichte	5.12 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	30.438 mm ⁻¹
$F(000)$	1845
Kristallgröße (in mm)	0.16 × 0.12 × 0.12
Diffraktometer	IPDS II (Stoe, Darmstadt)
Gemessener ϑ -Bereich	2.66° ≤ ϑ ≤ 32.01°
Indexbereich	-21 ≤ h ≤ 21, -21 ≤ k ≤ 21, -11 ≤ l ≤ 11
Anzahl d. gemessenen Reflexe / unabhängig	16778 / 6427
Absorptionskorrektur	empirisch
Max., min. Transmission	0.8228, 0.4583
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix-Least-Squares für F^2
Daten / Parameter	2906 / 166
BASF	0.1463
Goodness-of-Fit für F^2	0.724
R -Werte [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0510$, $wR2 = 0.619$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0910$, $wR2 = 0.0696$
Größtes Maximum / Minimum	1.75 / -2.94 e·Å ⁻³

Tabelle A-3.49: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Pr}_{15}\text{C}_3\text{Cl}_{4.5}\text{Br}_{25.5}$; Besetzungsfaktor G der gemischt besetzten Positionen; Valenz ν_i als Summe aller Bindungen: $\nu_i = \sum_j s_{ij}$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	G	ν_i
Pr1	2/3	1/3	0.2058(4)	0.0160(8)		
Pr2	0.8399(2)	0.4462(2)	0.6205(2)	0.0154(4)		
Pr3	1/3	2/3	0.2992(3)	0.0144(8)		
Pr4	0.2200(2)	0.7264(2)	0.7093(2)	0.0138(4)		
Pr5	0	0	0.1520(3)	0.0135(8)		
Pr6	0.8913(2)	0.0668(2)	0.7391(2)	0.0161(4)		
Pr7	0.6627(2)	0.6715(2)	0.2182(3)	0.0244(4)		
Br1	0.7919(3)	0.2881(3)	0.9147(4)	0.0253(9)		0.911
Br2	0.0651(3)	0.1696(2)	0.4520(5)	0.0229(6)		1.032
Br3	0.7806(3)	0.6165(3)	0.5019(4)	0.0259(8)		0.958
Br4	0.8998(5)	0.4823(6)	0.2485(7)	0.0189(19)	0.77(2)	1.107
Cl4	0.870(4)	0.470(5)	0.226(8)	0.0189(19)	0.23(2)	1.047
Br5	0.8551(3)	0.0860(3)	0.1110(5)	0.0226(13)	0.89(1)	1.120
Cl5	0.862(6)	0.148(6)	0.180(7)	0.0226(13)	0.11(1)	1.037
Br6	0.0862(3)	0.2793(3)	0.8720(4)	0.0181(14)	0.92(2)	0.934
Cl6	0.121(9)	0.263(7)	0.940(14)	0.0181(14)	0.08(2)	0.541
Br7	0.4107(5)	0.9341(5)	0.5753(7)	0.0172(18)	0.79(3)	1.034
Cl7	0.419(6)	0.908(5)	0.577(8)	0.0172(18)	0.21(3)	0.848
Br8	0.663(6)	0.006(6)	0.733(6)	0.014(3)	0.14(2)	1.475
Cl8	0.6605(18)	0.0053(18)	0.7800(18)	0.014(3)	0.86(2)	0.844
Br9	0.1632(3)	0.5564(3)	0.0013(4)	0.0227(8)		1.053
Br10	0.1779(3)	0.7431(3)	0.3330(4)	0.0277(8)		1.047
C1	2/3	1/3	0.523(5)	0.004(10)		
C2	1/3	2/3	0.603(6)	0.014(12)		
C3	0	0	0.821(9)	0.027(13)		

Tabelle A-3.50: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Pr}_{15}\text{C}_3\text{Cl}_{4.5}\text{Br}_{25.5}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr1	0.0194(13)	0.0194(13)	0.0091(14)	0	0	0.0097(6)
Pr2	0.0102(10)	0.0180(11)	0.0137(8)	0.0002(7)	-0.0016(7)	0.0039(9)
Pr3	0.0181(12)	0.0181(12)	0.0071(13)	0	0	0.0091(6)
Pr4	0.0136(11)	0.0177(11)	0.0121(9)	-0.0015(7)	-0.0003(7)	0.0095(9)
Pr5	0.0157(12)	0.0157(12)	0.0092(14)	0	0	0.0078(6)
Pr6	0.0166(11)	0.0227(11)	0.0113(7)	0.0018(7)	-0.0007(7)	0.0115(9)
Pr7	0.0230(10)	0.0317(12)	0.0182(7)	0.0077(8)	0.0009(8)	0.0134(10)
Br1	0.034(2)	0.024(2)	0.0201(15)	0.0023(14)	0.0069(15)	0.0158(19)

Br2	0.027(2)	0.017(2)	0.0205(12)	0.0019(15)	0.0026(16)	0.0079(19)
Br3	0.032(2)	0.026(2)	0.0240(16)	0.0035(13)	-0.0077(14)	0.0177(18)
Br4	0.011(4)	0.032(3)	0.012(3)	0.0003(19)	-0.002(2)	0.009(3)
Cl4	0.011(4)	0.032(3)	0.012(3)	0.0003(19)	-0.002(2)	0.009(3)
Br5	0.031(3)	0.027(3)	0.0169(18)	-0.0032(15)	-0.0034(15)	0.021(2)
Cl5	0.031(3)	0.027(3)	0.0169(18)	-0.0032(15)	-0.0034(15)	0.021(2)
Br6	0.016(2)	0.0140(19)	0.014(2)	-0.0056(13)	0.0026(15)	0.0003(15)
Cl6	0.016(2)	0.0140(19)	0.014(2)	-0.0056(13)	0.0026(15)	0.0003(15)
Br7	0.017(3)	0.011(4)	0.021(2)	0.006(2)	0.0001(15)	0.006(2)
Cl7	0.017(3)	0.011(4)	0.021(2)	0.006(2)	0.0001(15)	0.006(2)
Br8	0.006(4)	0.018(4)	0.012(7)	0.008(8)	-0.004(8)	0.002(3)
Cl8	0.006(4)	0.018(4)	0.012(7)	0.008(8)	-0.004(8)	0.002(3)
Br9	0.027(2)	0.024(2)	0.0158(14)	-0.0042(14)	-0.0017(15)	0.0111(18)
Br10	0.030(2)	0.034(2)	0.0234(15)	0.0017(14)	-0.0005(14)	0.0188(19)
C1	0.004(16)	0.004(16)	0.00(2)	0	0	0.002(8)
C2	0.02(2)	0.02(2)	0.00(2)	0	0	0.011(10)
C3	0.02(2)	0.02(2)	0.05(3)	0	0	0.009(10)

Tabelle A-3.51: Kürzeste Abstände (Å) für $Pr_{15}C_3Cl_{4.5}Br_{25.5}$ berechnet mit den Gitterparametern der Einkristallmessung

Pr1	- Pr2	3.864(3)	Pr4	- Pr4	3.816(3)	- Br3	3.254(4)	
	- Br1	3.141(4)		- Cl6	3.427(4)	- Cl5	3.650(4)	
	- Cl4	2.60(6)		- Br6	3.181(4)	- Br5	2.932(4)	
	- Br4	2.978(6)		- Cl7	2.90(6)	- Cl6	3.13(10)	
	- C1	2.43(4)		- Cl7	2.95(5)	- Br6	3.127(4)	
Pr2	- Pr2	3.817(3)		- Br7	3.067(7)	- Cl8	3.01(2)	
	- Br1	3.033(4)		- Br7	3.321(7)	- Br8	2.96(7)	
	- Br1	3.277(4)		- Cl8	2.94(2)	- C3	2.307(19)	
	- Br3	3.124(4)		- Br8	2.91(8)	Pr7	- Br1	3.678(4)
	- Br3	3.378(4)		- Br9	3.114(4)	- Br2	3.426(4)	
	- Cl4	3.04(6)		- Br9	3.135(4)	- Br3	3.101(4)	
	- Br4	2.945(6)		- Br10	2.978(3)	- Cl4	3.415(4)	
	- Cl7	3.30(7)		- C2	2.348(15)	- Br4	3.204(7)	
	- Br7	3.095(7)	Pr5	- Pr6	3.862(2)	- Cl5	2.51(8)	
	- Cl8	2.98(2)		- Br2	3.141(4)	- Br5	3.281(5)	
	- Br8	2.87(7)		- Cl5	3.572(4)	- Cl6	3.17(9)	
	- C1	2.327(13)		- Br5	2.941(4)	- Br6	3.149(4)	
Pr3	- Pr4	3.834(3)		- C3	2.53(7)	- Cl7	3.505(4)	
	- Br9	3.143(4)	Pr6	- Pr6	3.845(4)	- Br7	3.248(6)	
	- Br10	2.973(4)		- Br2	3.092(4)	- Br9	3.274(4)	
	- C2	2.33(4)		- Br2	3.103(4)	- Br10	3.254(5)	

Tabelle A-3.52: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Pr}_8\text{C}_2(\text{Cl},\text{Br})_{14}$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Besetzung
Pr1	0.0476(2)	0.9907(2)	0.2358(2)	0.0196(4)	1
Pr2	-0.3008(2)	0.0913(2)	0.3792(2)	0.0195(4)	1
Pr3	-0.3939(2)	0.7588(2)	0.0001(2)	0.0192(4)	1
Pr4	-0.1695(2)	0.6785(2)	0.3413(2)	0.0195(4)	1
Br1	0.0753(4)	0.2253(5)	0.0632(3)	0.0256(12)	0.87(3)
Cl1	0.0753(4)	0.2253(5)	0.0632(3)	0.0256(12)	0.13(3)
Br2	0.1649(4)	0.6997(5)	0.3094(3)	0.0242(11)	0.95(3)
Cl2	0.1649(4)	0.6997(5)	0.3094(3)	0.0242(11)	0.05(3)
Br3	0.3818(4)	0.9638(5)	0.1238(3)	0.0229(11)	0.82(3)
Cl3	0.3818(4)	0.9638(5)	0.1238(3)	0.0229(11)	0.18(3)
Br4	-0.7179(5)	0.5415(5)	-0.0395(4)	0.0268(12)	0.86(3)
Cl4	-0.7179(5)	0.5415(5)	-0.0395(4)	0.0268(12)	0.14(3)
Br5	-0.4396(4)	0.4047(5)	0.3232(3)	0.0259(7)	1
Br6	0.3705(4)	0.1531(5)	0.4831(3)	0.0234(11)	0.84(3)
Cl6	0.3705(4)	0.1531(5)	0.4831(3)	0.0234(11)	0.16(3)
Br7	-0.0250(5)	0.3176(5)	0.3685(4)	0.0233(13)	0.66(3)
Cl7	-0.0250(5)	0.3176(5)	0.3685(4)	0.0233(13)	0.34(3)
C1	-0.220(4)	0.879(4)	0.222(3)	0.022(6)	1

Tabelle A-3.53: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Pr}_8\text{C}_2(\text{Cl},\text{Br})_{14}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr1	0.0193(7)	0.0241(10)	0.0170(6)	0.0055(5)	0.0091(5)	0.0050(6)
Pr2	0.0232(7)	0.0218(10)	0.0155(6)	0.0040(5)	0.0101(5)	0.0070(7)
Pr3	0.0221(7)	0.0214(10)	0.0131(6)	0.0025(5)	0.0066(5)	0.0043(6)
Pr4	0.0214(7)	0.0230(10)	0.0153(6)	0.0055(5)	0.0083(5)	0.0042(7)
Br1	0.0285(18)	0.029(2)	0.0202(15)	0.0053(12)	0.0122(12)	0.0046(15)
Cl1	0.0285(18)	0.029(2)	0.0202(15)	0.0053(12)	0.0122(12)	0.0046(15)
Br2	0.0232(16)	0.027(2)	0.0237(15)	0.0056(12)	0.0108(11)	0.0076(14)
Cl2	0.0232(16)	0.027(2)	0.0237(15)	0.0056(12)	0.0108(11)	0.0076(14)
Br3	0.0283(18)	0.019(2)	0.0218(16)	0.0044(11)	0.0100(12)	0.0055(14)
Cl3	0.0283(18)	0.019(2)	0.0218(16)	0.0044(11)	0.0100(12)	0.0055(14)
Br4	0.0294(19)	0.025(2)	0.0270(17)	0.0068(13)	0.0112(13)	0.0080(15)
Cl4	0.0294(19)	0.025(2)	0.0270(17)	0.0068(13)	0.0112(13)	0.0080(15)
Br5	0.0330(15)	0.0243(19)	0.0204(13)	0.0044(11)	0.0113(11)	0.0042(14)
Br6	0.0254(17)	0.024(2)	0.0247(16)	0.0068(12)	0.0146(12)	0.0051(14)
Cl6	0.0254(17)	0.024(2)	0.0247(16)	0.0068(12)	0.0146(12)	0.0051(14)
Br7	0.029(2)	0.024(2)	0.0190(17)	0.0048(13)	0.0118(13)	0.0080(17)
Cl7	0.029(2)	0.024(2)	0.0190(17)	0.0048(13)	0.0118(13)	0.0080(17)
C1	0.030(14)	0.022(17)	0.014(11)	0.001(10)	0.009(10)	0.009(13)

Tabelle A-3.54: Kürzeste Abstände (\AA) für $\text{Pr}_8\text{C}_2(\text{Cl},\text{Br})_{14}$ berechnet mit den Gitterparametern der Einkristallmessung

Pr1	– Pr2	3.756(2)		– Cl2/Br2	3.095(4)		– Cl4/Br4	3.055(4)
	– Pr3	3.886(3)		– Cl3/Br3	3.095(4)		– Br5	3.143(3)
	– Pr4	3.711(3)		– Br5	3.184(4)		– C1	2.28(3)
	– Cl1/Br1	3.009(4)		– Cl6/Br6	2.969(4)	Pr4	– Cl2/Br2	2.961(3)
	– Cl1/Br1	3.099(4)		– Cl6/Br6	3.317(3)		– Cl4/Br4	3.042(4)
	– Cl2/Br2	3.001(4)		– Cl7/Br7	2.965(5)		– Br5	3.075(4)
	– Cl3/Br3	3.379(4)		– C1	2.40(3)		– Cl6/Br6	3.034(3)
	– Cl6/Br6	3.108(4)	Pr3	– Pr4	3.847(3)		– Cl7/Br7	3.031(4)
	– Cl7/Br7	2.988(4)		– Cl1/Br1	2.975(4)		– Cl7/Br7	3.507(5)
	– C1	2.35(3)		– Cl3/Br3	3.028(4)		– C1	2.40(3)
Pr2	– Pr3	4.037(3)		– Cl3/Br3	3.037(4)			
	– Pr4	3.783(3)		– Cl4/Br4	2.936(5)			

Tabelle A-3.55: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Ce}_4\text{I}_6\text{CN}$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ce1	0.4071(1)	0.4071(1)	0	0.0231(4)
Ce2	0.0902(1)	0.0902(1)	0.1934(1)	0.0183(3)
Ce3	0.8444(1)	0.1556(1)	0	0.0221(4)
I1	0.2235(1)	0.2235(1)	0	0.0476(9)
I2	0.6719(1)	0.3281(1)	0	0.0352(7)
I3	0.2315(1)	0.4496(1)	0.2508(2)	0.0333(3)
C1	0.9629(17)	0.0371(17)	0	0.019(6)
N1	0	0	0.344(3)	0.015(5)

Tabelle A-3.56: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\text{Ce}_4\text{I}_6\text{CN}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ce1	0.0281(6)	0.0281(6)	0.0131(8)	0	0	–0.0098(8)
Ce2	0.0211(4)	0.0211(4)	0.0127(6)	0.0012(4)	0.0012(4)	–0.0029(5)
Ce3	0.0241(6)	0.0241(6)	0.0180(9)	0	0	0.0110(7)
I1	0.0598(14)	0.0598(14)	0.0230(13)	0	0	–0.0441(16)
I2	0.0440(10)	0.0440(10)	0.0176(11)	0	0	0.0266(12)
I3	0.0255(6)	0.0410(7)	0.0335(6)	0.0015(6)	–0.0066(5)	–0.0055(5)
C1	0.023(10)	0.023(10)	0.009(14)	0	0	0.005(13)
N1	0.013(7)	0.013(7)	0.020(13)	0	0	0.002(9)

Tabelle A-3.57: Kürzeste Abstände (\AA) für $\text{Ce}_4\text{I}_6\text{CN}$ berechnet mit den Gitterparametern der Einkristallmessung

Ce1	– Ce1	3.646(4)	– Ce2	3.739(3)	– C1	2.676(9)	
	– Ce2	3.903(2)	– Ce3	3.995(2)	Ce3	– I2	3.385(3)
	– I1	3.603(3)	– I1	3.216(3)		– I3	3.223(1)
	– I3	3.487(2)	– I2	3.369(2)		– C1	2.33(3)
	– N1	2.368(2)	– I3	3.197(1)	C1	– C1	1.46(7)
Ce2	– Ce2	3.541(3)	– N1	2.289(18)			

Tabelle A-3.58: Atomkoordinaten, äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) und Besetzungsfaktoren für $\alpha\text{-Ce}_6\text{I}_9\text{C}_2\text{N}$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Besetzung
Ce1	0.4730(2)	0.4043(2)	0.2833(2)	0.0353(8)	1
Ce2	0.4598(2)	0.1214(2)	0.1582(2)	0.0294(7)	1
Ce3	0.4712(3)	0.4089(2)	0	0.0256(9)	1
Ce4	0.5942(3)	0.5231(3)	0	0.0387(13)	1
I1	0.4264(2)	0.2633(2)	0.1462(2)	0.0425(10)	1
I2	0.5847(3)	0.2140(3)	0	0.0318(13)	1
I3	0.3301(3)	0.0418(3)	0	0.0302(12)	1
I4	0.6360(2)	0.4298(2)	0.3348(3)	0.0486(10)	1
I5	0.2997(3)	0.3467(3)	0.3347(3)	0.0567(14)	1
I6	0.4496(4)	0.3230(3)	0	0.0494(17)	1
N1	0.5	0.5	0.606(4)	0.025(14)	1
C1	0.460(2)	0.489(2)	0.148(3)	0.020(9)	1
Ce5	0.9418(6)	0.0327(6)	0	0.015(2)	0.33
Ce6	0.0899(7)	0.0113(9)	0	0.032(4)	0.33
Ce7	0.0413(6)	0.1006(6)	0.2182(6)	0.037(3)	0.33
Ce8	–0.0194(4)	0.1327(5)	0.3413(5)	0.024(2)	0.33
I7	0.0863(8)	0.2203(5)	0	0.074(4)	0.67
I8	0.2060(4)	0.1245(4)	–0.1651(5)	0.013(2)	0.33
I9	0.0931(6)	0.2320(5)	0.6402(7)	0.035(3)	0.33
I10	0.1054(7)	–0.0716(10)	0	0.112(6)	0.67
N2	0	0	0.103(7)	0.03(2)	1
C2	0.0374	0.0384	0.378(14)	0.07(8)	0.33

Tabelle A-3.59: *Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\alpha\text{-Ce}_6\text{I}_9\text{C}_2\text{N}$*

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ce1	0.051(2)	0.038(2)	0.016(1)	-0.001(1)	-0.001(1)	0.021(2)
Ce2	0.043(2)	0.029(1)	0.019(1)	0.001(1)	-0.002(1)	0.020(1)
Ce3	0.050(2)	0.034(2)	0.012(1)	0	0	0.035(2)
Ce4	0.051(3)	0.048(3)	0.015(2)	0	0	0.023(2)
I1	0.065(2)	0.049(2)	0.023(1)	-0.002(2)	-0.008(2)	0.035(2)
I2	0.028(2)	0.037(3)	0.031(2)	0	0	0.017(2)
I3	0.036(3)	0.032(3)	0.027(2)	0	0	0.020(2)
I4	0.073(2)	0.067(2)	0.028(2)	-0.001(2)	-0.006(2)	0.052(2)
I5	0.060(3)	0.068(3)	0.029(2)	0.012(2)	0.004(2)	0.023(2)
I6	0.088(4)	0.048(3)	0.018(2)	0	0	0.038(3)
Ce5	0.014(4)	0.018(5)	0.029(5)	0	0	0.021(4)
Ce6	0.025(6)	0.061(9)	0.010(4)	0	0	0.020(7)
Ce7	0.033(5)	0.037(6)	0.022(4)	-0.008(4)	-0.004(4)	0.003(5)
Ce8	0.021(4)	0.028(4)	0.019(3)	0.019(3)	0.011(3)	0.008(3)
I7	0.159(11)	0.015(4)	0.025(3)	0	0	0.026(5)
I8	0.000(3)	0.014(4)	0.001(2)	0.002(3)	0.005(3)	-0.014(3)
I9	0.047(6)	0.011(4)	0.030(4)	0.012(4)	-0.007(4)	0.002(4)
I10	0.039(6)	0.130(13)	0.095(8)	0	0	-0.012(8)

Tabelle A-3.60: Kürzeste Abstände (Å) für α -Ce₆I₉C₂N (inklusive Splitpositionen) berechnet mit den Gitterparametern der Einkristallmessung

Ce1	- Ce1	3.581(8)		- C1	2.78(4)		- I10	3.70(3)
	- Ce2	3.930(5)	Ce4	- Ce4	3.563(12)		- N2	2.27(6)
	- Ce2	3.946(5)		- I4	3.391(7)	Ce7	- Ce7	1.837(12)
	- Ce3	3.910(3)		- I5	3.394(6)		- Ce7	3.18(2)
	- Ce4	3.906(4)		- N1	2.31(4)		- Ce8	2.377(13)
	- Ce4	3.921(5)	Ce5	- Ce5	1.671(11)		- Ce8	2.410(14)
	- I1	3.222(5)		- Ce5	2.896(19)		- I8	3.313(15)
	- I4	3.260(6)		- Ce8	2.777(10)		- I8	3.373(14)
	- I5	3.282(6)		- Ce8	2.851(10)		- I9	3.096(14)
	- I6	3.353(4)		- I7	2.358(14)		- I10	3.317(14)
	- N1	2.35(4)		- I7	3.446(15)		- N2	2.43(7)
	- C1	2.68(4)		- I7	3.565(15)		- C2	2.49(16)
	- C1	2.70(4)		- I9	3.216(14)		- C2	2.53(16)
Ce2	- Ce3	4.075(5)		- C2	1.96(16)		- C2	2.93(14)
	- Ce3	4.156(5)		- C2	2.05(15)		- C2	3.01(13)
	- I1	3.384(6)		- C2	2.90(11)	Ce8	- Ce8	3.005(9)
	- I2	3.209(5)		- C2	2.96(11)		- I7	3.001(12)
	- I3	3.224(5)	Ce6	- Ce6	1.776(14)		- I7	3.026(12)
	- I4	3.215(5)		- Ce6	3.08(2)		- I8	3.081(11)
	- I5	3.206(5)		- Ce6	3.55(3)		- I8	3.090(11)
	- C1	2.73(4)		- Ce7	3.146(10)		- I9	2.224(15)
Ce3	- Ce3	3.379(9)		- Ce7	3.159(10)		- I9	2.248(13)
	- I1	3.376(5)		- Ce7	3.937(16)		- C2	2.27(4)
	- I2	3.250(8)		- I8	2.929(5)		- C2	2.67(4)
	- I3	3.330(8)		- I10	1.90(2)		- C2	2.82(3)
	- C1	2.73(4)		- I10	3.68(3)			

Tabelle A-3.61: Atomkoordinaten, äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) und Besetzungsfaktoren für $\beta\text{-Ce}_6\text{I}_9\text{C}_2\text{N}$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Besetzung
Ce1	0.7664(1)	0.4687(1)	0.5	0.0372(8)	1
Ce2	0.8330(1)	0.5623(1)	0.3449(2)	0.0449(7)	1
Ce3	0.9406(1)	0.7713(1)	0.3419(3)	0.0474(7)	1
Ce4	0.9694(1)	0.7053(1)	0.5	0.0448(10)	1
Ce5	0.7674(1)	0.4674(1)	0.2164(2)	0.0352(6)	1
Ce6	0.7388(1)	0.5345(1)	0.2172(3)	0.0470(7)	1
Ce7	0.7376(1)	0.5308(1)	0.5	0.0401(9)	1
Ce8	0.7997(1)	0.5378(1)	0	0.0496(11)	1
Ce9	0.0358(1)	0.7976(1)	0.2162(3)	0.0509(8)	1
Ce10	0.6720(1)	0.4389(1)	0.3396(3)	0.0438(7)	1
Ce11	0.0322(1)	0.7963(1)	0.5	0.0457(10)	1
Ce12	0.9654(1)	0.7030(1)	0.2166(3)	0.0514(8)	1
Ce13	0.7068(1)	0.4645(1)	0	0.0435(10)	1
Ce14	0.9660(1)	0.7632(2)	0	0.0551(12)	1
Ce15	0.0343(1)	0.7364(2)	0	0.0577(12)	1
Ce16	0.0606(1)	0.7289(1)	0.3424(3)	0.0484(7)	1
Ce17	0.9532(2)	0.4810(2)	0	0.030(2)	0.484(14)
Ce18	0.9719(2)	0.4533(2)	0	0.031(2)	0.516(14)
Ce19	0.9902(1)	0.4233(1)	0.1587(4)	0.0315(16)	0.469(9)
Ce20	0.9330(1)	0.5105(1)	-0.1600(4)	0.0347(15)	0.531(9)
Ce21	0.9704(1)	0.4505(1)	0.2828(4)	0.0310(15)	0.508(10)
Ce22	0.9504(1)	0.4804(1)	-0.2826(4)	0.0294(15)	0.492(10)
Ce23	0.0058(2)	0.5448(2)	0.5	0.036(2)	0.485(15)
Ce24	0.9611(2)	0.5062(2)	0.5	0.037(2)	0.515(15)
Ce25	0.9911(3)	0.9230(3)	0.1574(9)	0.052(2)	0.33
Ce26	0.9712(4)	0.9527(4)	0	0.058(4)	0.33
Ce27	0.9802(3)	0.0291(3)	0.2862(12)	0.067(3)	0.33
Ce28	0.9935(5)	0.9548(4)	0.5	0.067(4)	0.33
I1	0.9808(2)	0.8358(2)	0.5	0.0616(15)	1
I2	0.8942(1)	0.7096(1)	0.5	0.0522(13)	1
I3	0.9188(1)	0.6333(1)	0.3544(3)	0.0533(9)	1
I4	0.8160(2)	0.6079(1)	0.5	0.0568(14)	1
I5	0.8686(1)	0.7863(1)	0.3541(3)	0.0591(10)	1
I6	0.9791(1)	0.8286(1)	0.1659(4)	0.0715(12)	1
I7	0.8578(2)	0.5215(2)	0.5	0.0572(14)	1
I8	0.6533(1)	0.4759(1)	0.1631(3)	0.0519(9)	1
I9	0.6467(1)	0.4781(1)	0.5	0.0455(12)	1
I10	0.8975(1)	0.7171(1)	0.1646(4)	0.0643(11)	1

I11	0.6863(1)	0.3975(1)	0.1667(3)	0.0460(8)	1
I12	0.7887(1)	0.4180(1)	0.3528(3)	0.0546(9)	1
I13	0.6867(1)	0.3930(1)	0.5	0.0466(11)	1
I14	0.8548(1)	0.5265(1)	0.1655(3)	0.0585(10)	1
I15	0.7278(2)	0.5643(2)	0	0.0592(14)	1
I16	0.0206(2)	0.6644(2)	0.5	0.0533(13)	1
I17	0.0650(2)	0.8388(2)	0	0.0739(19)	1
I18	0.8194(1)	0.6042(1)	0.1689(4)	0.0668(11)	1
I19	0.7806(1)	0.4393(2)	0	0.0478(11)	1
I20	0.0405(1)	0.4372(1)	0.3353(3)	0.0564(10)	1
I21	0.7129(1)	0.5802(1)	0.6481(3)	0.0549(9)	1
I22	0.7910(1)	0.6842(2)	0.5	0.0492(12)	1
I23	0.0209(1)	0.6700(1)	0.1696(4)	0.0695(12)	1
I24	0.9564(3)	0.5671(3)	0	0.085(3)	1
I25	0.8897(2)	0.4471(2)	0	0.033(2)	0.512(16)
I26	0.9255(2)	0.3912(2)	0	0.030(2)	0.488(16)
I27	0.8954(2)	0.4513(2)	-0.3332(7)	0.052(2)	0.493(12)
I28	0.9312(2)	0.3970(2)	0.3334(7)	0.056(3)	0.507(12)
I29	0.9293(2)	0.3831(2)	0.1451(5)	0.0376(19)	0.503(11)
I30	0.8829(2)	0.4535(2)	-0.1441(5)	0.039(2)	0.497(11)
I31	0.0540(3)	0.5896(2)	0.5	0.041(3)	0.536(17)
I32	0.9111(2)	0.4639(3)	0.5	0.036(3)	0.464(17)
I33	0.1026(1)	0.7823(1)	0.1632(3)	0.0618(10)	1
I34	0.9362(2)	0.6619(2)	0	0.0737(18)	1
I35	0.9385(2)	0.8960(2)	0.3353(6)	0.076(2)	0.67
I36	0.9481(5)	0.9124(6)	0.5	0.073(6)	0.33
I37	0.9325(5)	0.8862(4)	0.080(5)	0.63(7)	0.67
N1	0	0.5	-0.390(5)	0.042(12)	1
N2	0	0	0.390(7)	0.031(18)	1
N3	0.7530(8)	0.5001(8)	0.108(2)	0.022(6)	1
N4	0.9991(17)	0.7509(17)	0.106(5)	0.077(16)	1
C1	0.7705(15)	0.5164(15)	0.356(5)	0.051(12)	1
C2	0.7359(9)	0.4894(9)	0.350(3)	0.017(6)	1
C3	0.9885(12)	0.7575(12)	0.343(4)	0.036(9)	1
C4	0.0128(13)	0.7432(13)	0.372(4)	0.042(11)	1
C5	0.996(2)	0.016(2)	0.138(6)	0.000(15)	0.33
C6	0.5190(13)	0.5166(12)	0.157(4)	0.000(9)	0.50
C7	0.5084(14)	0.5216(13)	0.147(4)	0.002(9)	0.50

Tabelle A-3.62: *Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für $\beta\text{-Ce}_6\text{I}_9\text{C}_2\text{N}$*

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ce1	0.036(2)	0.044(2)	0.036(2)	0	0	0.022(2)
Ce2	0.040(1)	0.044(1)	0.037(2)	-0.006(1)	-0.001(1)	0.011(1)
Ce3	0.043(1)	0.051(2)	0.045(2)	0.002(1)	-0.001(1)	0.022(1)
Ce4	0.039(2)	0.054(2)	0.039(2)	0	0	0.022(2)
Ce5	0.027(1)	0.041(1)	0.036(2)	-0.001(1)	-0.002(1)	0.015(1)
Ce6	0.061(2)	0.048(2)	0.041(2)	-0.003(1)	0.001(1)	0.034(1)
Ce7	0.041(2)	0.044(2)	0.039(2)	0	0	0.024(2)
Ce8	0.043(2)	0.050(2)	0.031(2)	0	0	0.005(2)
Ce9	0.044(2)	0.056(2)	0.045(2)	0.003(2)	0.003(1)	0.019(1)
Ce10	0.034(1)	0.048(1)	0.045(2)	-0.004(1)	0.005(1)	0.017(1)
Ce11	0.036(2)	0.047(2)	0.047(3)	0	0	0.016(2)
Ce12	0.048(2)	0.048(2)	0.049(2)	-0.002(1)	0.002(1)	0.017(1)
Ce13	0.031(2)	0.060(2)	0.037(2)	0	0	0.021(2)
Ce14	0.054(2)	0.067(3)	0.040(3)	0	0	0.027(2)
Ce15	0.054(3)	0.067(3)	0.051(3)	0	0	0.030(2)
Ce16	0.045(1)	0.061(2)	0.041(2)	0.001(2)	0.003(1)	0.028(1)
Ce17	0.028(3)	0.027(3)	0.025(4)	0	0	0.006(3)
Ce18	0.028(3)	0.037(4)	0.020(4)	0	0	0.010(3)
Ce19	0.036(3)	0.028(2)	0.032(3)	-0.002(2)	-0.004(2)	0.017(2)
Ce20	0.034(2)	0.044(3)	0.029(3)	0.003(2)	0.004(2)	0.022(2)
Ce21	0.028(2)	0.035(2)	0.027(3)	0.000(2)	0.004(2)	0.014(2)
Ce22	0.032(2)	0.040(3)	0.018(3)	0.001(2)	0.003(2)	0.019(2)
Ce23	0.048(4)	0.040(4)	0.016(4)	0	0	0.018(3)
Ce24	0.037(4)	0.056(5)	0.025(4)	0	0	0.028(3)
Ce25	0.059(5)	0.049(5)	0.049(6)	0.003(4)	0.003(5)	0.028(4)
Ce26	0.044(7)	0.040(6)	0.086(13)	0	0	0.017(5)
Ce27	0.040(5)	0.055(6)	0.093(10)	-0.004(6)	0.007(5)	0.015(4)
Ce28	0.063(9)	0.045(7)	0.090(14)	0	0	0.026(7)
I1	0.056(3)	0.073(4)	0.058(4)	0	0	0.034(3)
I2	0.044(2)	0.049(3)	0.060(4)	0	0	0.020(2)
I3	0.049(2)	0.047(2)	0.053(2)	0.006(2)	0.001(2)	0.016(1)
I4	0.057(3)	0.042(2)	0.061(4)	0	0	0.017(2)
I5	0.059(2)	0.081(3)	0.049(2)	0.001(2)	-0.002(2)	0.044(2)
I6	0.069(2)	0.080(3)	0.055(3)	0.004(2)	-0.001(2)	0.029(2)
I7	0.049(3)	0.055(3)	0.054(4)	0	0	0.016(2)
I8	0.045(2)	0.088(2)	0.044(2)	0.006(2)	0.004(2)	0.049(2)
I9	0.040(2)	0.060(3)	0.059(3)	0	0	0.041(2)
I10	0.044(2)	0.077(3)	0.058(3)	-0.002(2)	-0.005(2)	0.020(2)
I11	0.035(1)	0.047(2)	0.055(2)	-0.004(2)	0.005(2)	0.020(1)

I12	0.069(2)	0.052(2)	0.055(3)	0.001(2)	-0.001(2)	0.039(2)
I13	0.048(2)	0.044(2)	0.045(3)	0	0	0.020(2)
I14	0.032(1)	0.061(2)	0.055(2)	-0.005(2)	0.009(2)	0.003(1)
I15	0.076(4)	0.074(4)	0.043(3)	0	0	0.049(3)
I16	0.052(3)	0.070(3)	0.036(3)	0	0	0.029(2)
I17	0.066(4)	0.065(4)	0.054(4)	0	0	0.006(3)
I18	0.077(3)	0.048(2)	0.058(3)	0.003(2)	-0.013(2)	0.019(2)
I19	0.043(2)	0.063(3)	0.042(3)	0	0	0.030(2)
I20	0.097(3)	0.087(3)	0.027(2)	0.001(2)	0.003(2)	0.077(2)
I21	0.078(2)	0.050(2)	0.047(2)	0.003(2)	0.004(2)	0.040(2)
I22	0.046(2)	0.055(3)	0.053(3)	0	0	0.030(2)
I23	0.067(2)	0.061(2)	0.060(3)	-0.012(2)	-0.011(2)	0.017(2)
I24	0.167(7)	0.148(7)	0.022(2)	0	0	0.141(7)
I25	0.050(5)	0.032(4)	0.030(5)	0	0	0.030(3)
I26	0.021(3)	0.042(4)	0.029(5)	0	0	0.018(3)
I27	0.052(4)	0.026(3)	0.077(6)	-0.006(3)	0.002(4)	0.020(3)
I28	0.029(3)	0.061(4)	0.083(6)	0.001(4)	0.000(3)	0.027(3)
I29	0.041(3)	0.037(3)	0.023(3)	0.004(2)	0.001(2)	0.011(2)
I30	0.030(3)	0.045(3)	0.038(4)	-0.001(3)	-0.001(2)	0.014(2)
I31	0.061(5)	0.039(4)	0.019(4)	0	0	0.021(4)
I32	0.030(4)	0.046(5)	0.031(6)	0	0	0.017(4)
I33	0.052(2)	0.077(3)	0.046(2)	-0.002(2)	0.006(2)	0.024(2)
I34	0.080(4)	0.067(4)	0.050(4)	0	0	0.019(3)
I35	0.097(5)	0.047(3)	0.054(4)	0.012(3)	0.012(4)	0.014(3)
I36	0.048(8)	0.067(11)	0.101(18)	0	0	0.025(8)
I37	0.143(12)	0.095(9)	1.7(2)	-0.30(4)	-0.22(4)	0.057(9)

Tabelle A-3.63: Kürzeste Abstände (Å) für β -Ce₆I₉C₂N (inklusive Splitpositionen) berechnet mit den Gitterparametern der Einkristallmessung

Ce1	– Ce2	4.085(5)		– I12	3.223(5)		– I11	3.165(5)
	– Ce5	3.892(3)		– I14	3.302(4)		– I12	3.401(4)
	– Ce7	3.360(5)		– I19	3.337(4)		– I13	3.175(5)
	– I7	3.321(7)		– N3	2.29(3)		– C2	2.44(3)
	– I12	3.379(5)		– C1	2.76(6)	Ce11	– I1	3.297(8)
	– I13	3.247(6)		– C2	2.67(3)		– I5	3.347(5)
	– C1	2.75(6)	Ce6	– Ce7	3.882(4)		– I22	3.232(7)
	– C2	2.78(4)		– Ce8	3.875(5)		– C3	2.76(5)
Ce2	– Ce5	3.934(4)		– Ce13	3.913(4)		– C4	2.62(5)
	– Ce6	3.916(4)		– I8	3.250(5)	Ce12	– Ce14	3.884(5)
	– Ce7	4.110(5)		– I15	3.348(4)		– Ce15	3.879(5)
	– I3	3.321(4)		– I18	3.234(6)		– I3	3.191(5)
	– I4	3.164(5)		– I21	3.207(5)		– I10	3.250(6)
	– I7	3.204(6)		– N3	2.35(3)		– I23	3.300(6)
	– I14	3.238(5)		– C1	2.64(6)		– I34	3.343(5)
	– I18	3.196(6)		– C2	2.58(3)		– N4	2.34(7)
	– C1	2.35(6)	Ce7	– Ce10	4.071(5)		– C3	2.63(5)
Ce3	– Ce4	4.134(5)		– I4	3.248(7)		– C4	2.82(5)
	– Ce9	3.955(5)		– I9	3.303(6)	Ce13	– I8	3.360(5)
	– Ce11	4.056(5)		– I21	3.403(6)		– I11	3.378(5)
	– Ce12	3.890(5)		– C1	2.64(6)		– N3	2.30(3)
	– I1	3.202(6)		– C2	2.67(4)	Ce14	– Ce15	3.549(7)
	– I2	3.179(5)	Ce8	– Ce13	3.543(6)		– I6	3.383(7)
	– I5	3.363(5)		– I14	3.432(6)		– I10	3.391(6)
	– I6	3.210(6)		– I18	3.384(6)		– N4	2.23(7)
	– I10	3.197(6)		– N3	2.33(3)	Ce15	– I23	3.443(7)
	– C3	2.35(4)	Ce9	– Ce11	3.895(4)		– I33	3.371(6)
Ce4	– Ce11	3.370(6)		– Ce12	3.554(4)		– N4	2.35(7)
	– Ce12	3.891(4)		– Ce14	3.895(5)	Ce16	– I16	3.197(6)
	– Ce16	4.051(5)		– Ce15	3.897(5)		– I21	3.399(5)
	– I2	3.236(7)		– Ce16	3.908(5)		– I22	3.182(5)
	– I3	3.338(5)		– I5	3.225(5)		– I23	3.216(6)
	– I16	3.339(7)		– I6	3.291(6)		– I33	3.192(6)
	– C3	2.88(5)		– I17	3.340(5)		– C4	2.39(5)
	– C4	2.45(5)		– I33	3.241(5)	Ce17	– Ce18	1.688(10)
Ce5	– Ce6	3.556(4)		– N4	2.34(7)		– Ce18	2.955(9)
	– Ce8	3.915(4)		– C3	2.54(5)		– Ce20	2.844(7)
	– Ce10	3.928(4)		– C4	2.91(5)		– I25	2.300(11)
	– Ce13	3.865(4)	Ce10	– I8	3.173(5)		– C6	2.84(5)
	– I11	3.252(4)		– I9	3.219(4)		– C6	2.85(6)

	- C7	2.40(6)		- I31	3.319(6)		- I37	2.39(3)
	- C7	3.08(5)		- N1	2.33(4)		- C5	2.33(6)
Ce18	- Ce19	2.804(7)		- C6	3.02(5)		- C5	2.57(8)
	- I24	3.502(9)		- C7	2.55(6)		- C5	2.96(9)
	- I29	3.242(8)		- C7	2.85(5)	Ce26	- Ce26	1.725(13)
	- C6	2.43(5)	Ce22	- Ce24	3.126(6)		- I37	2.66(4)
	- C7	2.62(6)		- I20	3.346(6)		- C5	2.14(8)
	- C7	2.89(5)		- I27	2.109(9)		- C5	2.31(8)
Ce19	- Ce20	3.011(7)		- I28	3.237(9)		- C5	2.53(8)
	- Ce21	2.413(7)		- I30	3.110(8)	Ce27	- Ce27	1.779(12)
	- Ce22	3.904(7)		- I32	3.308(6)		- Ce27	3.08(2)
	- Ce22	3.914(7)		- N1	2.33(4)		- Ce28	3.061(16)
	- I20	3.066(7)		- C6	2.60(5)		- Ce28	3.086(17)
	- I24	2.997(8)		- C6	2.61(5)		- I35	2.115(13)
	- I26	3.198(7)		- C7	2.31(6)		- I35	3.340(12)
	- I28	3.213(10)		- C7	3.05(6)		- I35	3.354(12)
	- I29	2.250(8)	Ce23	- Ce23	3.521(16)		- I36	3.254(17)
	- C6	2.27(4)		- Ce24	1.755(11)		- N2	2.27(6)
	- C7	2.52(5)		- Ce24	3.064(11)		- C5	2.29(8)
Ce20	- Ce21	3.899(6)		- I20	3.298(7)		- C5	2.44(8)
	- Ce22	2.418(7)		- I28	3.414(10)		- C5	2.67(9)
	- I14	3.648(6)		- I31	1.946(12)		- C5	2.94(8)
	- I20	3.060(6)		- N1	2.32(4)	Ce28	- Ce28	1.769(15)
	- I24	3.010(8)	Ce24	- Ce24	3.541(14)		- Ce28	3.06(3)
	- I25	3.211(8)		- I20	3.294(7)		- I35	3.340(15)
	- I27	3.216(10)		- I27	3.425(10)		- I36	1.84(2)
	- I30	2.262(7)		- I32	1.947(12)		- I36	1.92(3)
	- C6	2.74(5)		- N1	2.32(4)		- I36	3.60(3)
	- C7	2.30(5)	Ce25	- Ce25	3.047(10)		- N2	2.33(7)
Ce21	- Ce22	1.817(7)		- Ce26	2.778(14)	C1	- C2	1.32(6)
	- Ce22	3.118(6)		- Ce26	2.814(14)	C3	- C4	1.47(6)
	- Ce23	3.116(6)		- Ce27	2.483(18)	C5	- C5	1.53(11)
	- I27	3.222(8)		- Ce27	2.491(18)	C6	- C7	1.43(5)
	- I28	2.120(9)		- I35	3.096(13)			
	- I29	3.100(8)		- I37	2.38(3)			

9. Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn Professor Dr. Arndt Simon für die Aufnahme in seine Abteilung, seine kontinuierliche Unterstützung im Fortgang der Arbeit und die vielen fruchtbaren und lehrreichen Diskussionen danken. Durch seine sehr familiäre Führung des Arbeitskreises herrscht ein offenes, freundliches und liberales Klima, so dass man seinen Ideen nachgehen und die Entwicklung der Arbeit selbstständig gestalten kann.

Herrn Professor Dr. Robert Dinnebier danke ich für die Übernahme der Mitberichterstattung und die konstruktive Begutachtung des Fortschritts im Rahmen des Promotionskomitees innerhalb der vergangenen drei Jahre.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Hansjürgen Mattausch für seine intensive, wohlmeinende und direkte Betreuung meiner Tätigkeiten, die häufigen, teils auch kritischen, aber stets konstruktiven Diskussionen über die fachlichen Aspekte und die stete Ansprechbarkeit.

Großen Dank schulde ich Frau Viola Duppel für die essentielle Unterstützung bei den elektronenmikroskopischen Untersuchungen, die sie mit ihrer großen Erfahrung, Geduld und Gewissenhaftigkeit durchgeführt hat.

Herzlich möchte ich auch Herrn Professor Dr. Lorenz Kienle danken, der mir die Grundlagen und Anwendungen der Transmissionselektronenmikroskopie nahegebracht und mir bei einer Vielzahl von diesbezüglichen Schwierigkeiten geholfen hat.

Mein Dank gilt weiterhin:

- Herrn Dr. Constantin Hoch und Herrn Hartmut Gärtling für die Messung der (meisten) Einkristalle am Diffraktometer und Herrn Dr. Hoch zusätzlich für die zahlreichen Diskussionen und Anregungen zu diversen problematischen Strukturen sowie für die generelle fachliche Unterstützung
- Herrn Willi Hölle für die Durchführung unzähliger Guinier-Röntgenaufnahmen
- Frau Eva Brücher für die magnetischen Messungen
- Frau Gisela Siegle für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der spezifischen Wärme
- Herrn Dr. Reinhard K. Kremer für die Hilfestellung bei der Auswertung selbiger Messungen
- Herrn Roland Eger und Frau Claudia Kamella für die Präparation einiger Edukte, die anfängliche Einführung in die präparativen Methoden und die generelle und allzeitige Unterstützung im Labor.

Lebenslauf

02. Januar 1982	Geburt in Düren als Sohn von Gerhard Schaloske und Regina Schaloske, geb. Nierste
1989 – 1993	Besuch der Ullrich-Schule in Kerpen-Sindorf (Grundschule)
1993 – 2001	Besuch des Gymnasiums der Stadt Kerpen – Europaschule
Juni 2001	Abiturprüfung
2001 – 2004	Studium der Chemie an der Universität zu Köln (Grundstudium)
Mai 2004	Diplom-Vorprüfung
2004 – 2006	Studium der Chemie an der Universität zu Köln (Hauptstudium) mit Wahlfach Kristallographie
Dezember 2005	Diplom-Hauptprüfung
2006	Diplomarbeit am Forschungszentrum der DaimlerChrysler AG in Ulm über <i>Chemisch stabilisierte Säure-Base-Blends für die PEM-Brennstoffzelle</i> , betreut von Prof. Dr. Klaus Meerholz
seit Oktober 2006	Arbeit an der Dissertation im Arbeitskreis von Prof. Dr. Arndt Simon am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart