

**Neue Eisenlanthan-Oxidsulfid- und -Oxidselenid-Phasen mit Schichtstruktur:
 $\text{Fe}_2\text{La}_2\text{O}_3\text{E}_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$)****

Von James M. Mayer*, Lynn F. Schneemeyer*, Theo Siegrist, Joseph V. Waszczak und Bruce Van Dover

Metalloxide, -sulfide und -selenide zählen zu den am intensivsten erforschten Festkörperverbindungen. Erstaunlicherweise sind nur wenige gemischte Metall-Oxidsulfide und -Oxidselenide bekannt^[1]. Von den ternären Übergangsmetall-Chalcogenidoxiden beispielsweise nur ZrOS und HfOS^[2]. Von den Seltenerd-Chalcogenidoxiden kennt man dagegen eine ganze Reihe, wobei die bekanntesten die Zusammensetzungen $\text{M}_2\text{O}_2\text{E}$ (M = Seltenerd-Metall, $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), $\text{M}_2\text{O}_2(\text{S}_2)$ und $\text{M}_4\text{O}_4\text{Se}(\text{Se}_2)$ haben^[3]. Diese Verbindungen haben meist Schichtstrukturen, in denen die Oxid- und die Sulfid- oder Selenid-Ionen jeweils eigene Schichten bilden. Wir interessieren uns besonders für die Synthese neuer Phasen mit Übergangsmetallen, denn schichtförmig aufgebaute Phasen können interessante elektrische und/oder magnetische Eigenschaften in ein oder zwei Dimensionen zeigen. Quaternäre Phasen, die Seltenerd- und Hauptgruppenelemente enthalten, sind zahlreich bekannt, und ihre Strukturen sind häufig zweidimensional^[4]. Die analogen Verbindungen mit Übergangsmetallen wurden dagegen noch wenig untersucht. Die silber- und kupferhaltigen Lanthan-Oxidsulfide AgLaOS bzw. CuLaOS haben Schichtstrukturen^[4], während CrMOS₂, CrLaOSe₂^[5], La₅V₃O₇S₆^[6], La₂Ta₃O₈S₂ und M₂Ta₃O₈Se₂^[7] dreidimensionale Strukturen bilden. Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierungen von $\text{Fe}_2\text{La}_2\text{O}_3\text{S}_2$ **1** und $\text{Fe}_2\text{La}_2\text{O}_3\text{Se}_2$ **2**, die zu einer neuen Klasse von Schichtverbindungen mit neuartigen Strukturmerkmalen und interessantem magnetischem Verhalten gehören.

1 und **2** entstehen beim Sintern der Mischungen von $\text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe} + 2\text{S}$ bzw. 2Se (stöchiometrisch bezüglich **1** bzw. **2**) in verschlossenen Quarzrohren bei Temperaturen oberhalb 1000 °C. Aus noch höher erhitzen Ansätzen konnten Einkristalle erhalten werden. Beschichtet man die Innenwand des Quarzrohrs mit Kohlenstoff, so ist diese weitgehend gegen chemische Angriffe geschützt. **1** und **2** sind bis 1175 bzw. 1250 °C stabil; oberhalb dieser Temperaturen schmelzen sie unter Zersetzung. Röntgenstrukturuntersuchungen an Einkristallen und an Pulvern zeigen, daß **1** und **2** isomorph sind und in der tetragonalen Raumgruppe *I4/mmm* kristallisieren. Die Parameter der Elementarzellen (Tabelle 1) ähneln sehr den entsprechenden Parametern von $\text{La}_4\text{Ga}_{1.33}\text{O}_4\text{S}_4$, jedoch haben **1** und **2** andere Stöchiometrien und kristallisieren auch in einem anderen Strukturtyp. Die Eisenatome in **1** und **2** liegen zweiwertig vor.

Die Strukturen von **1** und **2** sind isostrukturell, so daß im weiteren Text und in Abbildung 1 nur **2** diskutiert bzw. gezeigt wird. In **2** sind die Schichten der Folge $\text{Fe}_2\text{O}/\text{Se}/\text{La}/\text{O}/\text{La}/\text{Se}/\text{Fe}_2\text{O}$ in *c*-Richtung gestapelt. Die Packung der Fe_2O -Schicht ist ein neuartiges, zweidimensionales Netzwerk aus flächenverknüpften Oktaedern. Diese Fe_2O -Schichten sind

Tabelle 1. Einige Daten der Elementarzellen von $\text{Fe}_2\text{La}_2\text{O}_3\text{S}_2$ **1** und $\text{Fe}_2\text{La}_2\text{O}_3\text{Se}_2$ **2** sowie Lageparameter von **2**.

Verbindung	1	2	$\text{La}_4\text{Ga}_{1.33}\text{O}_4\text{S}_4$ [4]	
Raumgruppe	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>P4/mmm</i>	
<i>a</i> [Å]	4.0408(1)	4.0788(2)	4.12	
<i>c</i> [Å]	17.8985(6)	18.648(2)	18.54	
Lageparameter	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{iso}
La	(4e)	1/2	1/2	0.18445(5)
Fe	(4c)	1/2	0	0
Se	(4e)	0	0	0.09669(9)
O(1)	(4d)	1/2	0	0.84(5)
O(2)	(2b)	1/2	1/2	0.8(3)
				1.0(6)

über Doppelschichten aus quadratischen Se_4O_4 -Antiprismen (La in der Mitte der Antiprismen) verbunden. Die Eisenatome sind von zwei *trans*-ständigen Oxid-Ionen und vier Selenid-Ionen stark verzerrt oktaedrisch umgeben ($\text{Fe}-\text{O}(2) = 2.0394(2)$ Å und $\text{Fe}-\text{Se} = 2.722(1)$ Å). Die Fe-O(2)-Fe-Einheiten sind linear, und die Koordinationssphäre um das O(2)-Atom ist quadratisch-planar. Vier der acht Se_2O -Oktaederflächen, die jedes Fe-Atom umgeben, werden mit einem weiteren Fe-Atom geteilt. Uns ist keine andere Verbindung mit einem Netzwerk aus über vier Flächen verknüpften Oktaedern bekannt. Oktaedernetzwerke, bei denen jedes Oktaeder mit vier weiteren verknüpft ist, bestehen normalerweise aus kanten- oder eckenverknüpften Oktaedern^[8]. Die Packung in **1** und **2** wird durch die unterschiedlich langen Fe-O- und Fe-Se-Abstände möglich, die zu einer stark verzerrten Oktaedereinheit führen.

Die La-Atome in **2** sind quadratisch-antiprismatisch koordiniert, wobei die eine Grundfläche des Antiprismas von vier Selenid-Ionen, die andere von vier Oxid-Ionen aufgespannt wird ($\text{La}-\text{O}(1) = 2.378(1)$ Å, $\text{La}-\text{Se} = 3.316(1)$ Å). Die Koordinationsgeometrie um O(1) entspricht einem abgeschrägten Tetraeder mit La-O(1)-La-Winkel von 118.1(1) und 105.3(1)°. Die Doppelschicht aus quadratischen Antiprismen (Se/La/O(1)/La/Se) ähnelt der entsprechenden Doppelschicht bei den Lanthanhalogendifixiden LaOX und ist für den BiOCl- und PbFCl-Strukturtyp^[11] charakteristisch. Dieser Strukturtyp tritt bei Verbindungen mit großen Kationen und zwei unterschiedlich großen Anionen auf. Bei **2**, $\text{La}_4\text{Ga}_{1.33}\text{O}_4\text{S}_4$ und einigen anderen Oxidsulfiden sind die Metall-Ionen und die Chalcogenid-Ionen, die nicht Teil der Doppelschichten aus Antiprismen sind, zwischen diese Doppelschichten eingelagert^[4].

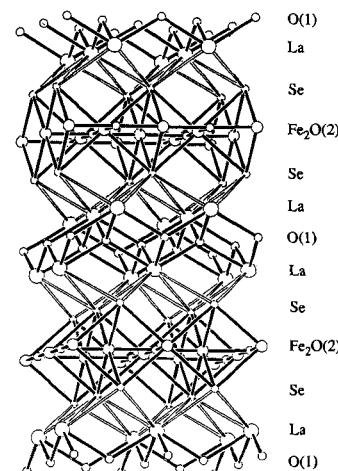


Abb. 1. Schichtstruktur von **2**.

[*] Prof. J. M. Mayer

Department of Chemistry BG-10
University of Washington
Seattle, WA 98195 (USA)

Dr. L. F. Schneemeyer, Dr. T. Siegrist, J. V. Waszczak, Dr. B. Van Dover
AT & T Bell Laboratories
600 Mountain Avenue, Murray Hill, NJ 07974-0636 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den AT & T Bell Laboratories gefördert. Wir danken R. J. Cava, P. B. Littlewood und B. Batlogg für hilfreiche Diskussionen. J. M. M. dankt der University of Washington, den AT & T Bell Laboratories und der Sloan Foundation für die Ermöglichung seines einjährigen Forschungsurlaubs.

Die formal zweiwertigen Eisenatome in **2** bilden ein zweidimensionales Netzwerk. Da die Oktaeder um die Fe-Atome flächenverknüpft sind, beträgt der kürzeste Fe-Fe-Abstand 2.8842(3) Å. Durch die zwischen den Fe-Schichten liegenden Se/La/O-Doppelschichten sind die benachbarten Fe-Schichten weit entfernt; der Abstand von zwei Fe-Schichten beträgt in **1** 8.95, in **2** 9.32 Å. Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von **1** und **2** entspricht der eines typischen Halbleiters. Bei Raumtemperatur hat **1** einen elektrischen Widerstand von 200 und **2** von 10^3 Ωcm. Die magnetische Suszeptibilität von **1** und **2** durchläuft bei etwa 100 K ein Maximum (Abb. 2), was auf eine magnetische Ordnung hindeutet. Darüber hinaus kann eine hohe, tempe-

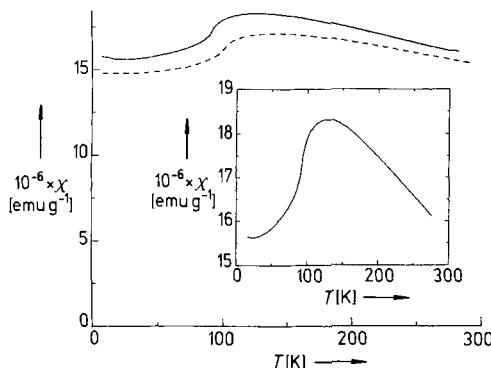


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ von **1** (---) und **2** (—). Im Insert ist der Kurvenverlauf des Maximums von **2** vergrößert.

raturunabhängige, paramagnetische Suszeptibilität beobachtet werden. Da die Verbindungen Halbleiter sind, ist die paramagnetische Suszeptibilität vermutlich einem Van-Vleck'schen-Paramagnetismus zuzuschreiben^[9]. Das beobachtete Maximum dagegen wird vermutlich durch einen antiferromagnetischen Austausch im zweidimensionalen Fe^{2+} -Gitter verursacht. In einem dreidimensionalen System wäre eine Spitzre zu beobachten^[10]. Genauere Untersuchungen des interessanten magnetischen Verhaltens von **1** und **2** sowie eine Ausdehnung der Untersuchungen auf weitere Sel tenerdmetalle sind im Gange.

Experimentelles

Eine Mischung aus La_2O_3 , 2 Fe und 2 S bzw. 2 Se (stöchiometrisch bezüglich **1** und **2**) wurde gemahlen, zu einer Tablette gepresst und in ein mit Kohlenstoff beschichtetes Quarzrohr überführt, das anschließend unter Vakuum verschlossen wurde. Nach 12 h Tempern bei 650 °C und anschließend 9 Tagen Tempern bei 1085 °C war das Material weitgehend einphasig. Schwarze Kristalle wurden auf Quarzfäden geklebt und mit einem CAD4-Diffraktometer bei 23 °C mit $\text{Mo}_{\kappa}\text{r}$ -Strahlung vermessen. 2: 1197 gemessene Reflexe, davon 169 unabhängige Reflexe, 152 mit $I > 2\sigma(I)$. Mit insgesamt 15 Variablen konnte bis auf $R = 0.028$ und $R_w = 0.029$ verfeinert werden; GOF = 5.78 [11]. **1** ist isomorph zu **2**, mit sehr ähnlicher Elementarzelle und Atomlageparametern. Eine vollständige Strukturdiskussion wird an anderer Stelle veröffentlicht. Der elektrische Widerstand (Gleichstrom) eines Einkristalls wurde mit einer van-der-Pauw-Anordnung von vier Silberepoxidkontakte mit einem Elektrometer gemessen. Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden an polykristallinem Material im Temperaturintervall von 4.2 bis 300 K mit der Faradaytechnik [12] gemessen.

Eingegangen am 26. Juni 1992 [Z 5435]

CAS-Registry-Nummern:

1, 144586-79-8; **2**, 144586-80-1; La_2O_3 , 1312-81-8; Fe, 7439-89-6; S, 7704-34-9; Se, 7782-49-2.

- [1] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Carendon, Oxford, 1984.
- [2] In [1], S. 786–787; G. A. Eisman, H. Steinfink, *J. Solid State Chem.* **1982**, 43, 225–226, zit. Lit.; G. A. Eisman, J. S. Swinnea, H. Steinfink, *ibid.* **1985**, 56, 397–398.

[3] J. Flahaut in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 4 (Hrsg.: K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring), North-Holland, Amsterdam, 1979, S. 1–88.

[4] M. Guittard, S. Benazeth, J. Dugué, S. Jaulmes, M. Palazzi, P. Laruelle, J. Flahaut, *J. Solid State Chem.* **1984**, 51, 227–238.

[5] T. Vovan, J. Dugué, M. Guittard, *Mater. Res. Bull.* **1978**, 13, 1163–1166; J. Dugué, T. Vovan, J. Villers, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, 36, 1291–1294; M. Winterberger, T. Vovan, M. Guittard, *Solid State Commun.* **1985**, 53, 227–230; M. Winterberger, J. Dugué, M. Guittard, N. H. Dung, T. Vovan, *J. Solid State Chem.* **1987**, 70, 295–302.

[6] J. Dugué, T. Vovan, P. Laruelle, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1985**, 41, 1146–1148.

[7] T. D. Brennan, L. E. Aleandri, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **1991**, 91, 312–322; T. D. Brennan, J. A. Ibers, *ibid.* **1992**, 98, 82–89.

[8] In [1], S. 203–230, insbesondere S. 229–230.

[9] J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, Oxford, 1932.

[10] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, New York, 1986, S. 187.

[11] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56707, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

[12] F. J. DiSalvo, J. V. Waszczak, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1981**, 23, 457.

Die Isomere des Acetylenderivats C_2Li_4 : übertragbare Struktureinheiten in hyperlithiierten Spezies**

Von Andrea E. Dorigo, Nicolaas J. R. van Eikema Hommes, Karsten Krogh-Jespersen und Paul von Ragué Schleyer*

Hyperlithiierte Moleküle^[1a] wie CLi_6 ^[1, 2], OLi_4 ^[3], PLi_5 ^[4] und OLi_6 ^[1a, 4], die formal die Oktett-Regel verletzen, können durch klassische Lewis-Strukturen nicht wiedergegeben werden. Statt dessen liegen Bindungen zwischen den Metall-Liganden^[5] und von den Metall-Liganden zum Zentralatom vor. Wir beschreiben nun C_2Li_4 -Isomere, die nicht Ethylenähnlich sind, sondern ebenfalls die Bindungscharakteristika hypermetallierter Spezies aufweisen und in deren optimierten Strukturen eine Reihe stabiler Li_n-Einheiten, wie sie bei hyperlithiierten Molekülen üblich sind, deutlich werden.

Experimentelle Hinweise auf C_2Li_4 sind rar; eine der wenigen ist die Identifizierung von C_2D_4 unter den Produkten der Deuterolyse lithiiierter Substrate durch Lagow et al.^[6]. Obwohl wir seit mehr als zehn Jahren C_2Li_4 -Geometrien berechnet haben, stand eine umfassende und gründliche theoretische Untersuchung bisher aus. Nur wenige Berechnungen einiger möglicher Strukturen von C_2Li_4 , auf dem SINDO1-, HF/STO-3G- und HF/3-21G-Niveau sind in der Literatur erwähnt^[7–8]. Inzwischen haben sich die hochsymmetrischen Strukturen **1**–**5** (Schema 1) als energetisch hochliegend und durch mehrere imaginäre Schwingungsfrequenzen charakterisiert erwiesen; wir haben sie daher auf höheren Rechenniveaus nicht mehr überprüft. Besonders sei darauf hingewiesen, daß auf dem HF/3-21G-Niveau für die Ethy-

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. A. E. Dorigo, Dr. N. J. R. van Eikema Hommes
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
W-8520 Erlangen
Prof. K. Krogh-Jespersen
Department of Chemistry, Rutgers
The State University of New Jersey
New Brunswick, NJ 08903 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und von der Convex Computer Corporation gefördert. A. E. D. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. Wir danken J. A. Pople, E. D. Jemmis und A. J. Kos für die ersten Rechnungen im Rahmen dieses Projektes.