

- [8] J. W. Johnson, A. J. Jacobson, W. M. Butler, S. E. Rosenthal, J. F. Brody, J. T. Lewandowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 381.
- [9] G. H. Huan, A. J. Jacobson, J. W. Johnson, E. W. Corcoran, Jr., *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 2.
- [10] G. H. Huan, J. W. Johnson, A. J. Jacobson, J. S. Merola, *J. Solid State Chem.* **1990**, *89*, 220.
- [11] G. Huan, A. J. Jacobson, J. W. Johnson, D. P. Goshorn, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 661.
- [12] T. E. Mallouk, H. Lee, *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 829.
- [13] R. C. Haushalter, L. A. Mundi, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 31.
- [14] A. Stein, S. W. Keller, T. E. Mallouk, *Science* **1993**, *259*, 1558.
- [15] V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubieta, C. J. O'Connor, *Science* **1993**, *259*, 1596.
- [16] V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 601; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 610.
- [17] V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1595.
- [18] V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubieta, C. J. O'Connor, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1690.
- [19]  $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{Me}_2\text{NH}_2](\text{VO})_2(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_4$ : M. I. Khan, Y.-S. Lee, C. J. O'Connor, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, im Druck.
- [20]  $[\text{EtNH}_2]_2[(\text{VO})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_4]$ : M. I. Khan, Y.-S. Lee, C. J. O'Connor, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, im Druck.
- [21]  $[\text{Et}_4\text{N}][(\text{VO})_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ : M. I. Khan, Y.-S. Lee, C. J. O'Connor, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, im Druck.
- [22] M. Figlarz, *Chem. Scr.* **1988**, *28*, 3.
- [23] J. Rouxel, *Chem. Scr.* **1988**, *28*, 33.
- [24] R. A. Laudise, *Chem. Eng. News* **1987**, Sept. 8, 30.
- [25] 1: orthorhombisch,  $Pnma$ ,  $a = 8.012(2)$ ,  $b = 18.191(4)$ ,  $c = 7.744(2)$  Å,  $V = 1128.7(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.925 \text{ g cm}^{-3}$ ; Lösung und Verfeinerung der Struktur basierten auf 1452 Reflexe mit  $I_o \geq 3\sigma(I_o)$  ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å) und konvergierte bei  $R = 0.0374$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen von 1–3 können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58635 angefordert werden.
- [26] I. D. Brown in *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. 2 (Hrsg.: M. O'Keefe, A. Navrotsky), Academic Press, New York, **1981**, S. 1.
- [27] 2: monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 5.023(1)$ ,  $b = 16.306(3)$ ,  $c = 13.304(2)$  Å,  $\beta = 92.54(3)^\circ$ ,  $V = 1088.9(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.015 \text{ g cm}^{-3}$ ; Lösung und Verfeinerung der Struktur basierten auf 1358 Reflexe mit  $I_o \geq 3\sigma(I_o)$  ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å) und konvergierte bei  $R = 0.0557$ .
- [28] 3: monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 14.870(3)$ ,  $b = 10.245(2)$ ,  $c = 18.868(4)$  Å,  $\beta = 99.50(3)^\circ$ ,  $V = 2835.0(12)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.015 \text{ g cm}^{-3}$ ; Lösung und Verfeinerung der Struktur basierten auf 1266 Reflexe mit  $I_o \geq 3\sigma(I_o)$  ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å) und konvergierte bei  $R = 0.0533$ .
- [29] J. Alper, *Chem. Ind. (London)* **1986**, 335.

Feststoffe mit offenen, Hohlräume oder Kanäle enthaltenden Netzwerkstrukturen angewendet werden soll. Dazu wurden einfache Liganden wie 4,4'-Bipyridin (4,4'-bpy) ausgewählt, da sie die Fähigkeit haben, bei der Bildung ausgedehnter Festkörper unterschiedlicher Topologie als starre verbindende Einheiten zwischen Metallzentren fungieren zu können<sup>[5]</sup>. Wir zeigen nun, wie aus chloroverbrückten Cu<sup>I</sup>-Dimeren mit Metall-Metall-Bindung und 4,4'-bpy-Schichten von  $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\text{Cl}]$  gebildet werden können, die Hohlräume mit einer Ausdehnung von annähernd  $16 \times 26$  Å enthalten. In der Gesamtstruktur sind diese Schichten mit anderen Schichten verflochten, so daß sich ein neutrales, dreidimensionales Netzwerk bildet, das ein zweidimensionales System mit sich kreuzenden Kanälen mit kleinerer Porenöffnung enthält.

Kristalle von  $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\text{Cl}]$  wurden durch Eindiffundieren einer CuCl-Lösung und einer 4,4'-bpy-Lösung in eine Ethylenglycol-Phase erhalten. Die Zusammensetzung dieser Kristalle wurde durch Elementaranalyse ermittelt<sup>[6]</sup> und ihre Struktur anhand einer Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt<sup>[7, 8]</sup>. Es ergibt sich eine ausgedehnte Struktur, die aus dem in Abbildung 1 wiedergegebenen Dimer aufgebaut wird, bei der die Cu<sup>I</sup>-

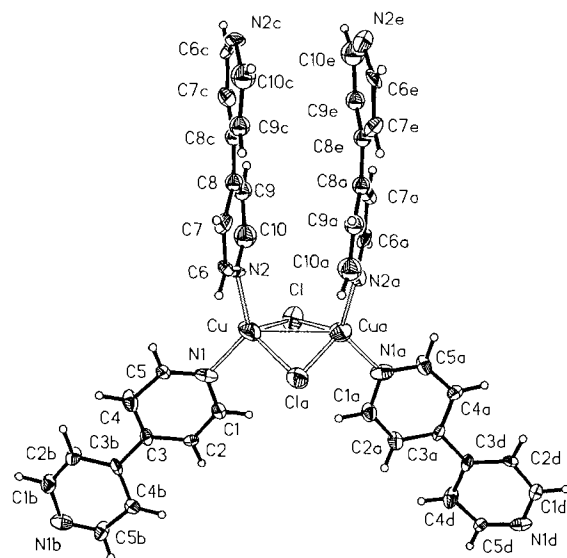


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der  $\mu_2$ -chloroverbrückten zweikernigen Baueinheit von  $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\text{Cl}]$  im Kristall. Thermische Schwingungsellipsoide der Nicht-Wasserstoffatome für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome mit willkürlichen Radien. Atome mit der zusätzlichen Markierung a–e stehen zu den nichtmarkierten über folgende Symmetrieoperationen in Beziehung: a,  $1 - x$ ,  $1/2 - y$ ,  $z$ ; b,  $-1/4 + x$ ,  $1/4 - z$ ; c,  $3/4 - y$ ,  $3/4 - x$ ,  $-1/4 - z$ ; d,  $5/4 - y$ ,  $1/4 - x$ ,  $1/4 - z$  und e,  $1/4 + y$ ,  $-1/4 + x$ ,  $-1/4 - z$ . Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [ $^\circ$ ]: Cu–Cl 2.415(6), Cu–Cl<sub>a</sub> 2.475(6), Cu–Cu<sub>a</sub> 2.763(7), Cu–N1 1.97(1), Cl–Cu–N1 105.1(5), Cl–Cu–N2 108.3(4), Cl–Cu–Cl<sub>a</sub> 104.9(2), N1–Cu–Cl<sub>a</sub> 99.6(4), N2–Cu–Cl<sub>a</sub> 115.5(5), N1–Cu–N2 125.6(6), Cl–Cu–Cu<sub>a</sub> 56.6(2), Cu–Cl–Cu<sub>a</sub> 68.8(2), Cu<sub>a</sub>–Cu–Cl<sub>a</sub> 54.6(2), N1–Cu–Cu<sub>a</sub> 101.9(4) (vgl. Lit. [8]).

Zentren über zwei Chloroliganden verbrückt werden und an jedes Metallzentrum zwei 4,4'-bpy-Liganden gebunden sind, so daß sich eine leicht verzerrte tetraedrische Koordination mit N2–Cu–N1 = 125.6(6), N1–Cu–Cl<sub>a</sub> = 99.6(4) und Cl–Cu–Cl<sub>a</sub> = 104.9(4)<sup>°</sup> ergibt. Außerdem sind die Pyridinringe der Stickstoffatome N1 und N2 um 22.0(5) und 15.60(4)<sup>°</sup> gegenüber den Ringen der Stickstoffatome N1b bzw. N2c verdreht. Diese Verdrehungen beruhen auf der Tatsache, daß jeder 4,4'-bpy-Ligand biseinzähnig koordiniert und so zwei Cu<sup>I</sup>-Dimere verknüpft (Abb. 2). Dies resultiert in einem unendlichen hexagonalen Verband von Cu<sup>I</sup>-Dimeren mit Metall-Metall-Bindung und 4,4'-

## Wechelseitig sich durchdringende Schichten und Kanäle in der ausgedehnten Netzstruktur von $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\text{Cl}]^{**}$

O. M. Yaghi\* und Guangming Li

In memoriam Mouannes A.-F. Yaghi

Der Entwicklung von Strategien für den Entwurf von Festkörperstrukturen aus löslichen Komponenten wird derzeit außerordentliches Interesse entgegengebracht<sup>[1]</sup>. Nach dem Baukastenprinzip wurden kristalline anorganische<sup>[2]</sup> und metallorganische Festkörper<sup>[3, 4]</sup> aufgebaut. Wir haben ein Projekt initiiert, bei dem dieses Prinzip für die Darstellung kristalliner

[\*] Prof. O. M. Yaghi, G. Li  
Department of Chemistry and Biochemistry  
Goldwater Center for Science and Engineering  
Arizona State University  
Tempe, AZ 85287 (USA)  
Telefax: Int. + 602/965-2747

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der U. S. National Science Foundation (Grant CHE-9224279) und vom Petrol Research Fund (PRF No. 28175-G3), verwaltet von der American Chemical Society, gefördert. 4,4'-bpy = 4,4'-Bipyridin.

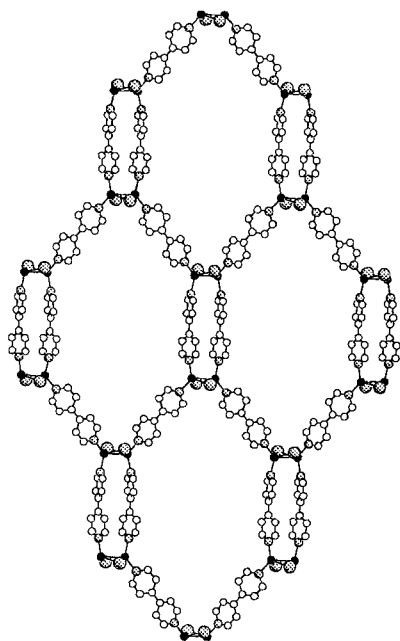


Abb. 2. SCHAKAL-Darstellung, die die Anordnung der Baueinheit  $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\text{Cl}]_4$  zu unendlichen porösen Schichten als Teil der Festkörperstruktur von  $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\text{Cl}]$  zeigt. Die Wasserstoffatome der Bipyridin-Einheiten wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Dunkle Kugeln, Cu; schattierte große Kugeln, Cl; schattierte kleine Kugeln, N; offene Kugeln, C.

bpy-Liganden, die Poren mit einer Öffnung von ca.  $16 \times 26 \text{ \AA}$  enthält. Sind während der molekularen Assoziation keine großen Gastmoleküle anwesend, die die Poren füllen können, so werden die Poren durch weitere, senkrecht zu diesem Verband stehende und symmetrieäquivalente Schichten gleicher Struktur und Zusammensetzung gefüllt. Obwohl diese beiden Koordinationspolymere zueinander senkrecht angeordnet sind, liegt keine Bindung zwischen ihnen vor, sondern sie sind als unabhängige zweidimensionale Netzwerke catenanartig ineinander verschlungen<sup>[9]</sup>.

Insgesamt liegt also eine neutrale dreidimensionale Gerüststruktur vor, in der die sich wechselseitig durchdringenden zweidimensionalen Netzwerke den Porenraum weitestgehend ausfüllen, so daß nur noch Kanäle geringer Öffnung (ca.  $2 \times 4 \text{ \AA}$ ) verbleiben, wie dies die Abbildungen 3 und 4 zeigen. Aus der Röntgenstrukturanalyse folgt, daß diese Kanäle zu klein sind, um Lösungsmittel-Moleküle wie Acetonitril oder Dimethylsulfoxid (DMSO) als Gastmoleküle im Kristallverband zu beherbergen. Dies wurde durch thermogravimetrische und NMR-Untersuchungen bestätigt: Dazu wurden 35.306 mg der Verbindung erhitzt; das Material begann sich bei  $175^\circ\text{C}$  zu zersetzen, wobei sich nur Pyridin, Chlor und Kupfermetall bildete. Das  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektrum (CP = cross polarization, MAS = magic angle spinning) zeigte nur Signale der Kohlenstoffatome von 4,4'-bpy. Zusätzliche Signale, die von möglichen Gastmolekülen herrühren könnten, wurden nicht beobachtet.

Die Größe der Kanalöffnungen ähnelt denjenigen in Zeolithen wie Analcim ( $2.2\text{--}2.4 \text{ \AA}$ ) und Natrolith ( $2.6 \times 3.9 \text{ \AA}$ )<sup>[10, 11]</sup>, wobei in die Kanäle dieser Molekularsiebe Wasser (kinetischer Durchmesser etwa  $2.8 \text{ \AA}$ ) eindringen und diffundieren kann.  $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\text{Cl}]$  ist an Luft unbegrenzte Zeit und in siedendem Wasser bis zu einer Stunde beständig. Derzeit gehen wir der Frage nach, ob es möglich ist, diese Verbindung zur Adsorption von Wasser und zur Trennung von Gasen einzusetzen.

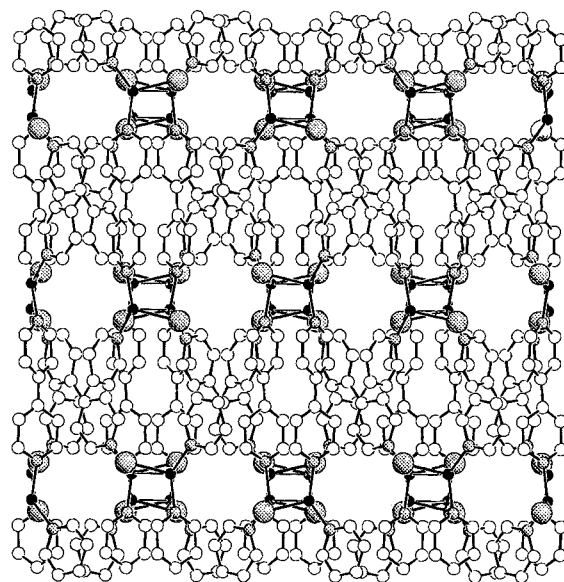


Abb. 3. SCHAKAL-Darstellung der Gesamtstruktur von  $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\text{Cl}]$  im Kristall, die die Besetzung der Poren (sichtbar in Abb. 2) durch Verflechtung der unendlichen Schichten zeigt, so daß nur kleine leere Kanäle in der Struktur verbleiben. Es gilt dieselbe Kennzeichnung wie in Abbildung 2.

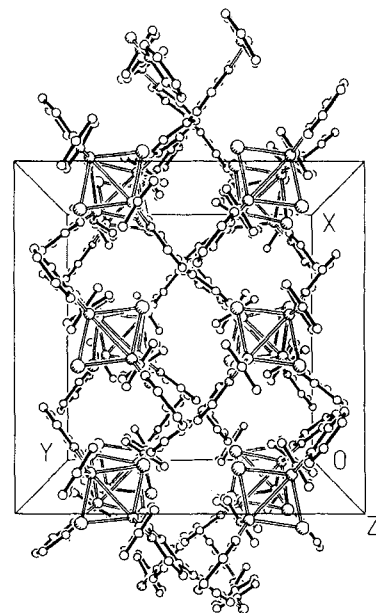


Abb. 4. Ansicht der Struktur, die die Packung in der Elementarzelle und die verflochtenen, zueinander senkrecht angeordneten Netzwerke der Cu-Cu-Einheiten aufzeigt. Kleine teilweise schattierte Kugeln, N; mittelgroße teilweise schattierte Kugeln, Cu; große teilweise schattierte Kugeln, Cl; offene Kugeln, C.

#### Arbeitsvorschrift

$[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\text{Cl}]$ : Gibt man eine Lösung von 4,4'-bpy (0.78 mg, 5.0 mmol) in 10 mL Acetonitril zu einer Lösung von CuCl (0.50 mg, 5.0 mmol) in 50 mL Acetonitril, so bildet sich sofort ein dunkelrotes, mikrokristallines Material. Dieser Feststoff wurde gesammelt, mit Ethanol ( $3 \times 20 \text{ mL}$ ) und anschließend Diethylether ( $3 \times 20 \text{ mL}$ ) gewaschen und 24 h im Vakuum getrocknet (Ausbeute: 1.2 g (94%)) [7]. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Diffusion einer Lösung von 4,4'-bpy (0.10 M) in DMSO und einer Lösung von CuCl (0.10 M) in Acetonitril in Ethylenglycol (3 mL) erhalten. Dabei bildeten sich an der Acetonitril/Ethylenglycol-Grenzfläche rote, rechteckig parallelepipedförmige Kristalle. Große Kristalle können alternativ durch Diffusion von Lösungen der Reaktanten in einer 5 mm dicken Petroleumschicht erhalten werden.

Eingegangen am 20. Juli 1944 [Z 7145]

**Stichworte:** Komplexe mit Stickstoffliganden · Kupferverbindungen · Zeolith-Analoga

- [1] a) *Supramolecular Architecture: Synthetic Control in Thin Films and Solids* (Hrsg.: T. Bein) (ACS Symp. Ser. **1992**, 499); b) T. E. Mallouk, H. Lee, *J. Chem. Educ.* **1990**, 67, 829–834.
- [2] O. M. Yaghi, Z. Sun, D. A. Richardson, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 807–808.
- [3] Siehe beispielsweise: a) K.-M. Park, R. Kuroda, T. Iwamoto, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 939–941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 884–886; b) T. Kitazawa, H. Sugisawa, M. Takeda, T. Iwamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1855–1856; c) T. Iwamoto in *Inclusion Compounds*, Vol. 5 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. Macnicol), Oxford University Press, Oxford, **1991**, S. 177, zit. Lit.; d) R. Robson, B. F. Abrahams, S. R. Batten, R. W. Gable, B. F. Hoskins, J. Liu in Lit. [1a], S. 256.
- [4] U. Behrens, A. K. Brimah, K. Yünlür, R. D. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 117–119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 82–83.
- [5] M. Fujita, Y. J. Known, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1151–1152; siehe auch Lit. [3d].
- [6] Elementaranalyse:  $C_{10}H_8N_2CuCl$ : Ber.: C 47.06, H, 3.16, N 10.98, Cu, 24.90, Cl, 13.89; gef.: C 47.34, H, 3.03, N 11.11, Cu 25.84, Cl, 13.00.
- [7] Die Homogenität des festen Produktes wurde durch Vergleich der berechneten und gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme bestätigt. Das berechnete Diffraktogramm wurde mit dem Programm SHELXTL-XPOW mit den Daten aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse erstellt.
- [8] Einkristalle von  $[Cu(4,4'-bpy)Cl]$  wurden bei 293 K vermessen. Tetragonal, Raumgruppe  $I4_1/acd$  (Nr. 142),  $a = 14.246(4)$ ,  $c = 38.596(12)$  Å,  $V = 7833(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 16$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.731$  g cm<sup>-3</sup> und  $\mu_s(\text{MoK}\alpha) = 2.46$  mm<sup>-1</sup>. 1345 unabhängige, absorptionskorrigierte Reflexe mit  $2\theta(\text{MoK}\alpha) < 45.8^\circ$  (entspricht 0.6fache  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Kugel) wurden auf einem automatischen Nicolet-Diffraktometer mit  $2.0^\circ$  weiten  $\omega$ -Scans und  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) gesammelt. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst (SHELXTL-PC), die erhaltenen Strukturparameter konvergierten nach einer Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung ( $R$  (ungewichtet, gegen  $|F|$ ) = 0.050 für 465 unabhängige, absorptionskorrigierte Reflexe mit  $2\theta < 45.8^\circ$  und  $I > 2\sigma(I)$ ), wobei die Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix und ein Strukturmodell mit anisotropen Temperaturfaktoren (bei den Kohlenstoffatomen C8, C9, C10 und allen Wasserstoffatomen) eingesetzt wurden. Alle Wasserstoffatome wurden auf idealisierte Positionen ( $C_{\text{sp}2}\text{-H } 0.96$  Å) mit dem 1.2fachen isotropen Temperaturfaktor des bindenden C-Atoms fixiert. Weiter Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58460 angefordert werden.
- [9] Verkettungen supramolekularer Strukturen sind ein interessantes Gebiet der chemischen Topologie. Sie wurde bei molekularen organischen und sehr wenigen ausgedehnten anorganischen Systemen beobachtet: a) J. P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 319–327; b) G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes, and Knots*, Academic Press, New York, **1988**; c) A. Michaelides, V. Kiritis, S. Skoulouka, A. Aubry, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1525–1526; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1495–1497; d) S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 445–447; e) R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *ibid.* **1990**, 1677–1678.
- [10] A. Dyer, A. Molyneux, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, 30, 829–837.
- [11] S. P. Gabuda, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1962**, 146, 840–843.

## LaI: das erste wahre Seltenerdmetall-monohalogenid vom NiAs-Strukturtyp\*\*

James D. Martin und John D. Corbett\*

Seit mehr als 30 Jahren versucht man intensiv, binäre Halogenide  $\text{M}_a\text{X}_b$  von Seltenerdmetallen in niedrigen Oxidationsstufen zu synthetisieren und zu charakterisieren. Von den meisten Seltenerdmetallen sind Dihalogenide mit  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  und  $\text{I}$  bekannt. Sie alle, mit Ausnahme der metallischen Diiodide von

La, Ce, Pr, Gd und Sc, sind salzartige Verbindungen. Niederwertige Halogenide vom Typ  $\text{M}_2\text{X}_3$  und  $\text{M}_2\text{X}_5$  dagegen scheinen viel seltener zu sein<sup>[1]</sup>. Die Suche nach binären Seltenerdmetallmonohalogeniden verlief turbulent, und bei vielen „Erfolgsmeldungen“<sup>[2]</sup> stellte sich später heraus, daß innerhalb einer Schweratomstruktur vom ZrCl- oder ZrBr-Typ<sup>[3]</sup> Wasserstoff in den Tetraederlücken zwischen den Metall-Doppelschichten eingelagert ist, so daß die wahre Formel  $\text{MXH}_n$  ( $\approx 0.67 \leq n \leq 1$ ) lautet<sup>[4, 5]</sup>. Aus diesen Ergebnissen wurde geschlossen, daß es überhaupt keine binären Seltenerdmetallmonohalogenide geben könne. Falls doch, dann sollte nach aller Erfahrung das größere und besser polarisierbare Iodid die stabilsten Verbindungen bilden, entweder in Form gewöhnlicher Salze oder, was wahrscheinlicher wäre, als metallische Phase wie in  $\text{LaI}_2$ <sup>[6]</sup>.

Wir berichten hier über LaI, das erste wirklich binäre Seltenerdmetallmonohalogenid, das wir im Verlauf unserer Untersuchungen reduzierter Lanthan/Iod-Übergangsmetall-Systeme entdeckten. Dieses präzedenzlose Monohalogenid ist auch das erste vom NiAs-Strukturtyp, wie die [110]-Projektion in Abbildung 1 zeigt. In dieser Struktur besetzt La alle Oktaederlücken (Wyckoff-Punktlage  $2a; 0, 0, 0$ ) zwischen den hexagonal dichtgepackten (hcp) Iodidschichten ( $2c; 1/3, 2/3, 1/4$ ) in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/mmc$ <sup>[7]</sup>. Außerdem hat LaI von allen bekannten Verbindungen vom NiAs-Strukturtyp das größte  $c/a$ -Verhältnis, nämlich 2.47. Der  $c/a$ -Wert für dichteste Kugelpackungen beträgt 1.63; der größte bisher bekannte  $c/a$ -Wert wurde bei TiS gefunden und beträgt 1.93<sup>[8]</sup>, was als außergewöhnlich groß galt. Die Elongation der  $c$ -Achse ist eine Folge der Optimierung der La-La-Bindungen innerhalb der (002)-Ebenen unter

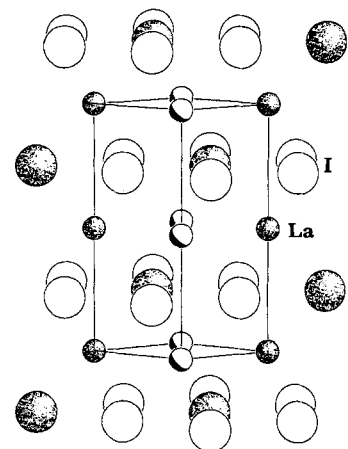


Abb. 1. [110]-Ansicht der LaI-Struktur (NiAs-Typ, La:  $\circ$ , I:  $\bigcirc$ ). Atome in der (110)-Ebene sind durch schattierte Kugeln, Atome in je einer Schicht davor und dahinter durch weiße Kugeln wiedergegeben.

Berücksichtigung der La-I-Wechselwirkungen und der Abstoßungskräfte zwischen den Iodid-Ionen, die eine abgeschlossene Kugelschale haben. Die I-La-I-Winkel für die durch die Symmetrieeoperation 3 und  $\bar{3}$  verknüpften I-Atome betragen  $72.50(1)$  bzw.  $107.50(1)^\circ$ . Der I-I-Abstand (sechsfach) ist mit  $3.93$  Å etwas kleiner als die sonst in Seltenerdmetalliodiden mit cluster- oder kettenartigem Aufbau beobachteten I-I-Abstände ( $3.96$  Å und  $3.97$  Å in  $\text{Y}_6\text{I}_7\text{C}_2$  und  $\text{Sc}_7\text{I}_{12}\text{C}$  sind die kürzesten<sup>[9]</sup>). Den abstoßenden Wechselwirkungen steht eine gleiche Zahl bindender La-La-Wechselwirkungen mit einem La-La-Abstand von ebenfalls  $3.93$  Å gegenüber. Dies entspricht nach Pauling einer metallischen Bindungsordnung von  $0.128$  ( $6 \times$ ) gegenüber  $0.004$  für den La-La-Abstand von  $4.86$  Å in der  $c$ -Richtung ( $2 \times$ ). Diese zwei La-La-Abstände weichen stark von den für eine NiAs-hcp-Struktur mit gleichem La-I-Abstand vorausgesagten Werten von ca.  $4.7$  bzw.  $3.8$  Å ab. Die La-I-Abstände von  $3.3277(2)$  Å sind um  $0.09$  Å größer als die Summe der Radien für Sechsfachkoordination<sup>[10]</sup>, sie liegen eher bei den entsprechenden Abständen von  $\text{LaI}_2$  ( $\text{MoSi}_2$ -Typ mit Achtfachkoordination), die  $3.35$  Å lang sind<sup>[11]</sup>. Die NiAs-Struktur

[\*] Prof. J. D. Corbett, Dr. J. D. Martin  
Department of Chemistry, Iowa State University  
Ames, IA 50011 (USA)  
Telefax: Int. + 515/294-5718

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation – Solid State Chemistry – (DMR-9207361) gefördert und im Ames Laboratory, Department of Energy, durchgeführt. Wir danken Professor M.-H. Whangbo und Dr. E. Canadell für hilfreiche Diskussionsbeiträge und Dr. Ming Xu für die Durchführung der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen.