

Einige Phosphidhalogenide des Lanthans und verwandte Verbindungen

Some Phosphide Halides of Lanthanum and Related Compounds

Oliver Oeckler^a, Hansjürgen Mattausch^b und Arndt Simon^b

^a Department Chemie und Biochemie, Ludwig-Maximilians-Universität,
Butenandtstraße 5 – 13, 81377 München, Germany

^b Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart, Germany

Reprint requests to Dr. O. Oeckler. Fax: +49(0)89 2180 77440. E-mail: oliver.oeckler@gmx.de

Z. Naturforsch. **2007**, *62b*, 1377 – 1382; received May 23, 2007

The pnictide halides $\text{La}_2\text{I}_2\text{P}$, $\text{La}_2\text{I}_2\text{As}$, $\text{La}_2\text{I}_2\text{Sb}$, $\text{La}_2\text{Br}_2\text{P}$ and $\text{Y}_2\text{Br}_2\text{P}$ have been synthesized from lanthanum and yttrium, red phosphorus, arsenic, and antimony, respectively, and the corresponding metal trihalides. Their structures contain close-packed metal atom double layers with pnictogen atoms in the octahedral voids. These layers are sandwiched by halogen atom layers. The compounds crystallize in the trigonal 1T-type with one sandwich-like layer per unit cell, or in the rhombohedral 3R-type with three layers per unit cell. Polytypism and twinning have been observed. For 3R- $\text{La}_2\text{I}_2\text{P}$, conductivity measurements have shown metallic behaviour.

Key words: Phosphide Halides, Lanthanum, Condensed Clusters, Polytypism

Einleitung

Metalle (M) in niederen Oxidationsstufen neigen zur Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen, wobei häufig Cluster gebildet werden. In der Chemie reduzierter Übergangsmetallverbindungen findet man neben einer Vielzahl anderer Clustertopologien besonders häufig oktaedrische Metallatomcluster. In valenzelektronenarmen Systemen herrscht dabei der sog. M_6X_{12} -Typ vor, bei dem sich 12 X-Atome (X = Halogen oder Chalkogen) über den Kanten des M_6 -Oktaeders befinden. In nicht kondensierten Clustern sind vier X-Atome an jedes M-Atom gebunden. Man geht davon aus, dass in diese Bindungen die *s*-, *p*- und *d*_{xy}-Orbitale des Übergangsmetalls involviert sind, und die restlichen vier *d*-Orbitale im regulären Oktaeder zu einem vierfach entarteten Zustand mischen, der zur Bildung von acht 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen führt. Mit 16 Gerüstelektronen pro Cluster ist beim M_6X_{12} -Typ das Valenzband vollständig gefüllt, die Cluster sind aber auch mit einer etwas geringeren Anzahl von Elektronen stabil. Bei Clustern aus Seltenerdmetallatomen stehen für die Stabilisierung meist so wenige Elektronen zur Verfügung, dass sie nur mit endohedralen Nichtmetallatomen Z als „Elektronenspende“ existieren können. Der Zusammenhalt des individuellen Clusters erfolgt durch starke Wechselwirkungen zwischen M und Z unter Schwächung der Metall-

Metall-Bindung. Man kennt viele isotype Verbindungen mit unterschiedlichsten Z-Atomen.

Bei höherem Metallgehalt können diese Einheiten über M-Ecken, M–M-Kanten und/oder M–M–M-Flächen kondensiert sein, wobei M–X-Bindungen formal durch M–M-Bindungen ersetzt werden. Die Folge ist eine reichhaltige Strukturchemie der Clusterverbindungen. Die formale Kondensation [1–3] führt über Oligomere zu Oktaederketten, wie sie z. B. in den Verbindungen $\text{Ln}_4\text{X}_5\text{Z}$ auftreten. Kondensieren diese über gemeinsame Kanten weiter, erhält man Doppel- und (bisher experimentell nicht nachgewiesen) Mehrfachketten und gelangt schließlich zu zweidimensional unendlich ausgedehnten Schichten [4].

Die X-Atome des M_6X_{12} -Clusters bilden ein Kuboktaeder, so dass die X- und Z-Atome gemeinsam die Topologie eines Ausschnitts aus einer kubisch flächenzentrierten Anordnung besitzen und auch in Festkörperstrukturen oft eine Packung bilden, die der kubisch dichtesten mit nur sehr geringen Verzerrungen entspricht. Die M-Atome sind dann in unterschiedlicher Weise auf die Oktaederlücken der X-Z-Packung verteilt. Bei Verbindungen mit zunehmender Kondensation der Cluster sind mehr und mehr Oktaederlücken in der dichten Anionenpackung mit Ln-Atomen gefüllt, wobei die X-Atome dann Z substituieren, wenn sie sich in einem Ln-Oktaeder befinden. Entstehen dabei Schichten, können diese gewellt sein (etwa in

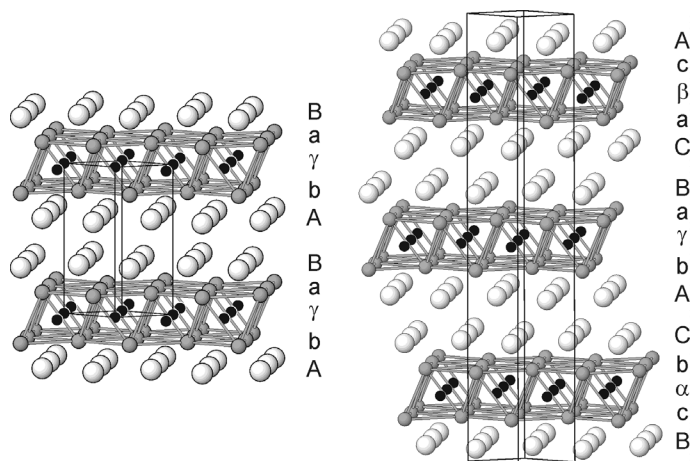


Abb. 1. 1T- (links) und 3R-Typ (rechts) der im Text diskutierten Verbindungen M_2X_2Z (Blickrichtung etwa entlang $[110]$, X, M, Z in abnehmender Größe). Die Positionen der Atomsschichten bezogen auf eine dichteste Packung sind je nach Atomsorte mit Groß-, Klein- bzw. griechischen Buchstaben angegeben.

$Gd_6Cl_5C_3$ [5]), in den weitaus meisten Fällen sind sie jedoch planar und stellen ihrerseits als Metallatomdoppelschicht einen Ausschnitt aus einer dichten Kugelpackung von M mit Z in den Oktaederlücken dar.

In dieser Arbeit werden einige neue Schichthalogenide von Lanthan und Yttrium diskutiert, in deren M_6 -Oktaedern endohedrale Pniktogenatome vorhanden sind. Bislang sind nur Pniktidhalogenide mit Raumnetzstruktur bekannt. In schichtartigen Verbindungen vom M_2XZ -Typ wie Eu_2IP [6] liegen zwar Metallatomdoppelschichten vor, in deren Oktaederlücken sich Z-Atome befinden, diese Schichtpakete sind jedoch über X-Einfachschichten verbunden, so dass Verbindungen mit starken chemischen Bindungen in drei Dimensionen resultieren, die keinen ausgeprägten Schichtcharakter besitzen [7, 8]. In den hier vorgestellten Verbindungen sind Schichtpakete nur über schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen verbunden, woraus ein ausgeprägter Schichtcharakter resultiert.

Ergebnisse und Diskussion

Kristallstrukturen von schichtartigen Pniktidhalogeniden der Seltenerdmetalle

In Verbindungen vom Typ M_2X_2Z sind M-Atomdoppelschichten (mit Z in den Oktaederlücken) auf beiden Seiten von Halogenatomschichten umgeben. Daraus resultieren Schichtpakete X-M-Z-M-X mit der Schichtsymmetrie $P(\bar{3})m1$, die unterschiedlich gestapelt sein können: Die trigonale 1T-Variante der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ hat in Stapelrichtung eine Translationsperiode, die ein Schichtpaket umfasst. Beim rhomboedrischen 3R-Typ der Raumgruppe $R\bar{3}m$ ent-

hält eine Periode drei Schichtpakete. Abb. 1 zeigt beide Stapelvarianten. Die Schichtfolgen wurden erstmals bei Sc_2Cl_2C [9] und Ln_2Cl_2C [10] beobachtet. Sind die Oktaederlücken mit C_2 -Gruppen gefüllt, werden die Oktaeder stark verzerrt und es resultieren monokline Strukturen, bei welchen ebenfalls beide Stapelvarianten vorkommen [11, 12]. Carbidhalogenide sind die am besten untersuchten Verbindungen dieser Klasse, vor allem deshalb, weil die Verbindungen $Y_2X_2C_2$ (X = Br, I) bei tiefen Temperaturen supraleitend werden [13]. Ähnliche Polytypie ist mit anderen Atomsschicht-Abfolgen auch bei schichtartig kondensierten M_6X_8 -Clustern von Verbindungen wie $ZrCl$ [14, 15] und $ZrBr$ [16] beobachtet worden.

Die X-Z-Anionenpackung im 1T-Typ entspricht der kubisch dichtesten Anordnung, beim 3R-Typ liegt eine dichteste Anordnung mit dem Jagodzinski-Symbol *hhc* vor. Häufig werden von derselben Verbindung beide polytypen Modifikationen beobachtet, und diese sind in Präparaten oft nebeneinander enthalten. Während für $Y_2Br_2C_{1-x}$ gezeigt werden konnte, dass die 1T-Variante die Hochtemperaturmodifikation ist [17], sind bei der isotypen Verbindung Ta_2S_2C die Verhältnisse offenbar umgekehrt [18]. Verreiben führt bisweilen zu Phasenumwandlungen oder zu turbostratischer Fehlordnung.

Neue Pniktidhalogenide

Tab. 1 gibt einen Überblick über bisher aufgeklärte Phasen mit Schichtstruktur, die sich den 1T- und 3R- Ln_2X_2Z -Strukturtypen zuordnen lassen. Von den 1T-Varianten der Verbindungen La_2Br_2P und La_2I_2P liegen Röntgen-Einkristallstrukturanalysen vor (s. u.),

Verbindung	Gitterparameter	M–M (6×)	M–M (3×)	M–X (3×)	Z–M (6×)
1T-Y ₂ Br ₂ C _{0.7} [17]	<i>a</i> = 3.730(2) <i>c</i> = 9.864(2)	3.73	3.41	2.92	2.53
3R-Y ₂ Br ₂ P	<i>a</i> = 3.9807(1) <i>c</i> = 29.250(1)	3.98	3.80	2.92	2.75
1T-La ₂ Br ₂ P	<i>a</i> = 4.236(1) <i>c</i> = 10.121(2)	4.236(1)	4.068(2)	3.082(2)	2.936(1)
1T-La ₂ I ₂ P	<i>a</i> = 4.311(1) <i>c</i> = 11.000(3)	4.311(1)	4.06(1)	3.290(6)	2.960(4)
3R-La ₂ I ₂ P	<i>a</i> = 4.3130(2) <i>c</i> = 32.451(2)	4.31	4.07	3.28	2.97
1T-La ₂ I ₂ As	<i>a</i> = 4.3795(2) <i>c</i> = 10.910(1)	4.38	4.22	3.29	3.04
1T-La ₂ I ₂ Sb	<i>a</i> = 4.541(1) <i>c</i> = 10.993(3)	4.54	4.40	3.31	3.16
3R-La ₂ I ₂ Sb	<i>a</i> = 4.530(3) <i>c</i> = 32.80(4)	4.53	–	–	–
1T-La ₂ I ₂ Ge [19]	<i>a</i> = 4.4510(4) <i>c</i> = 10.868(1)	4.45	4.23	3.29	3.07
3R-La ₂ I ₂ Ge [19]	<i>a</i> = 4.465(3) <i>c</i> = 32.591(6)	4.46	4.25	3.30	3.08

Tab. 1. Gitterparameter (aus Guinier-Pulverdaten) und ausgewählte interatomare Abstände (in Å) in Verbindungen vom Typ M₂X₂Z (wo vorhanden aus Einkristalldaten, Häufigkeit pro M-Atom); zum Vergleich sind Daten von zwei weiteren Verbindungen aufgeführt. Atomabstände, die nicht in dieser Arbeit aus Einkristalldaten bestimmt wurden (Werte aus Pulverdaten oder Literaturwerte), sind der Übersichtlichkeit halber gerundet angegeben; die Standardabweichungen sind dabei immer kleiner als 1 auf der letzten Nachkommastelle.

die anderen Verbindungen konnten anhand ihrer charakteristischen Pulverdiffraktogramme sofort erkannt werden. Die Pulverdiffraktogramme lassen sich leicht auf der Basis der 1T- bzw. 3R-Strukturmodelle simulieren, wenn die experimentell bestimmten Gitterparameter verwendet und die jeweils vorhandenen Elemente in die Strukturmodelle eingefügt werden. Von den meisten Verbindungen wurden dennoch zusätzlich Rietveld-Verfeinerungen durchgeführt, die aber keine zusätzlichen Erkenntnisse bringen und daher nicht im Detail diskutiert werden müssen.

Oft werden in Pulverdiffraktogrammen beide Varianten nebeneinander beobachtet. Bei den polytypen Formen von La₂I₂P und La₂I₂Sb kann aus den Versuchsergebnissen nicht geschlossen werden, dass es sich um Hoch- bzw. Tieftemperaturmodifikationen handelt. Vielmehr wurden die 1T-Formen in stöchiometrischen Ansätzen eher als Nebenphasen gefunden, in hohen Ausbeuten entsteht im untersuchten Temperaturintervall (etwa 800–1150 °C) nur die 3R-Form. Dass letztere generell stabiler ist, ist bisher nicht belegt, da bei anderen als den genannten Verbindungen jeweils nur die 1T-Variante beobachtet wurde, und die Anwesenheit von 3R-Anteilen allenfalls vermutet werden konnte.

Die Symmetrie der beiden Stapelvarianten ist mit der Schichtsymmetrie eines Schichtpakets vereinbar. Es sind jeweils alle Schichten translatorisch äquivalent, so dass leicht Stapelfehler entstehen können, die zu diffuser Streuung führen. Diese Erscheinung ist typisch für alle Verbindungen dieser Klasse, sie kann aber auf-

grund der stark ausgeprägten anisotropen Mosaizität der Einkristalle, die ebenfalls durch die Verschiebbarkeit der Schichten bedingt ist, nicht quantitativ analysiert werden. Die Fehlordnung wird durch Verreiben stark erhöht, was zur Verbreiterung der meisten Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen führt. Im Extremfall werden nur noch die „Schichtreflexe“ 00*l* beobachtet, die von der Verbreiterung nicht betroffen sind. Da die lokale Symmetrie aller einzelnen Atomschichten hexagonal ist, liegen in der Regel nach (001) verzwilligte Kristalle vor, die eine hexagonale Intensitätssymmetrie vorspiegeln.

Strukturverfeinerungen geben keinerlei Hinweise auf eine Unterbesetzung der interstitiellen Atomlagen, die vermutet werden könnte, da sich oft auch bei einer geringeren als der stöchiometrischen Phosphoreinwaage in größerem Umfang auffällig gut kristallisierte Aggregate der 1T-Varianten bilden. Restelektronendichte wird gelegentlich auch zwischen den Halogenatomschichten gefunden. Es kann nicht ganz ausgeschlossen werden, dass sich hier einige wenige Metall- oder Phosphoratome befinden. Viel wahrscheinlicher ist jedoch, dass es sich um ein Artefakt aufgrund von Stapelfehlern handelt.

Während die La–I-Abstände bei Verbindungen mit Interstitialatomen mit kleinerem Radius kaum variieren, bewirken größere Z-Atome erwartungsgemäß eine Aufweitung der Ln-Oktaeder, wobei sich die unterschiedlichen La–La-Abstände angleichen. Bei La₂I₂P und auch anderen Verbindungen dieses Typs (vgl. Tab. 1) sind die Abstandsunterschiede zwischen

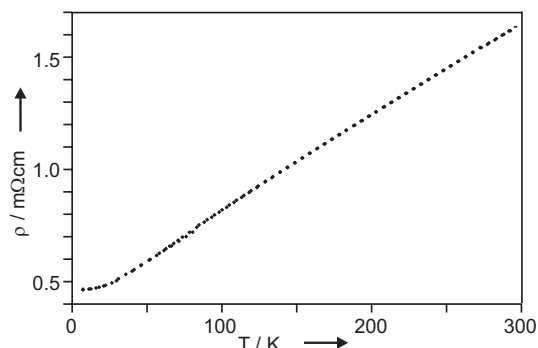


Abb. 2. Spezifischer Widerstand eines Pulverpresslings von 3R-La₂I₂P in Abhängigkeit von der Temperatur (Aufheiz- und Abkühlkurven innerhalb der Zeichengenauigkeit identisch).

der 1T- und der 3R-Variante marginal. Wie bei allen Verbindungen, die in 1T- und 3R-Varianten auftreten, ist der Gitterparameter *c* des 3R-Typs deutlich kleiner als das Dreifache desjenigen des 1T-Typs, während der Parameter *a* des 3R-Typs nur unwesentlich größer ist. Beide Varianten unterscheiden sich in der zweiten Koordinationssphäre der Atome. Offenbar sind beim 3R-Typ etwas stärkere ionische Wechselwirkungen zwischen den Schichten möglich.

Eigenschaften

Die Verbindungen sind blauschwarz und glänzen metallisch, wobei oft Anlauffarben beobachtet werden. Eine formale Ladungsaufteilung (M³⁺)₂(X⁻)₂(Z³⁻) · e⁻ für Z = P, As, Sb lässt metallische Leitfähigkeit erwarten, da sich keine Atomabstände abzeichnen, die Bindungen entsprechen würden, in welchen das „überschüssige“ Elektron lokalisiert sein könnte. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an gesinterten Pulverpresslingen aus 3R-La₂I₂P ergeben wie in Abb. 2 gezeigt eindeutig metallisches Verhalten. Dagegen wurde für La₂I₂Ge ≡ (La³⁺)₂(I⁻)₂(Ge⁴⁻) halbleitendes Verhalten beobachtet [20]. Dies gilt im Prinzip auch für Y₂Br₂C, man findet dort jedoch bei kohlenstoffdefizitären Phasen zunehmend metallische Leitfähigkeit [17]. Diese Betrachtungsweise im Sinne des Zintl-Klemm-Busmann-Konzepts unterstreicht zwar den partiell ionischen Charakter der Verbindungen, allerdings ergeben sich hohe formale Ladungen, die infolge ausgeprägter kovalenter Wechselwirkungen den Bindungscharakter nur teilweise beschreiben können. Obwohl die ionische Formulierung also keineswegs realen Ladungen entspricht, erlaubt sie oft, auf einfache Weise festzustellen, ob

Tab. 2. Kristallstrukturdaten für La₂Br₂P und La₂I₂P.

Summenformel	La ₂ Br ₂ P	La ₂ I ₂ P
<i>M_r</i>	468.6	562.6
Kristallgröße [mm ³]	0.20 × 0.10 × 0.01	0.28 × 0.13 × 0.01
Kristallsystem	trigonal	trigonal
Raumgruppe	<i>P</i> 3̄ <i>m</i> 1	<i>P</i> 3̄ <i>m</i> 1
<i>a</i> [Å]	4.236(1)	4.311(1)
<i>c</i> [Å]	10.121(2)	11.000(3)
Zellvolumen [Å ³]	157.25(5)	177.04(8)
<i>Z</i>	1	1
<i>D_{ber}</i> [g cm ⁻³]	4.95	5.28
<i>λ</i> (AgK _α) [Å]	0.56086	0.56086
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	13.9	10.9
<i>F</i> (000) [<i>e</i>]	199	235
<i>hkl</i> -Bereich	±5, -5, ±13	-5, 5, 13
((sin θ)/λ) _{max} [Å ⁻¹]	0.68	0.60
gemessene Reflexe	824	146
unabhängige Reflexe	192	94
<i>R_{int}</i>	0.036	0.044
verfeinerte Parameter	10	9
Wichtungsfaktoren ^a <i>a</i> ; <i>b</i>	0.0302; 3.6982	0.0124; 9.472
Verzwilligung	(001), 0.321(1) : 0.679(1)	keine
<i>R</i> 1; <i>wR</i> 2 [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)] ^a	0.035; 0.081	0.049; 0.093
<i>R</i> 1; <i>wR</i> 2 (alle Daten) ^a	0.038; 0.088	0.062; 0.100
<i>GoF</i> (alle Daten)	1.27	1.46
Δρ _{max/min} [e/Å ³]	+6.6/-2.0	+2.5/-1.7

^a *R*1 = Σ|*F_o* - *F_c*|/Σ|*F_o*|; *wR*2 = [Σ[*w*(*F_o*² - *F_c*²)²]/Σ[*w*(*F_o*²)²]^{1/2}; *w* = 1/[σ²(*F_o*²) + (*aP*)² + *bP* mit *P* = [Max(0, *F_o*²) + 2*F_c*²]/3.

sich Elektronen in lokalisierten oder delokalisierten Metall-Metall-bindenden Zuständen befinden.

Experimenteller Teil

Synthese der Verbindungen

Die ternären Verbindungen wurden aus stöchiometrischen Gemengen von Lanthan (sublimiert, > 99.99 %; Alfa-Johnson Matthey) bzw. Yttrium (> 99.9 %; Alfa-Johnson Matthey), den entsprechenden Metallhalogeniden und rotem Phosphor (> 99.999 %; Alfa-Johnson Matthey), oder grauem Arsen (> 99.9998 %; Aldrich) bzw. Antimon (> 99.99 %; Aldrich) erhalten. Die Metalle wurden mechanisch zerkleinert. MBr₃ (M = Y, La) wurde durch Reaktion von La₂O₃ mit HBr und NH₄Br dargestellt [21]. LaI₃ wurde in einer Kieselglasampulle aus den Elementen bei 800 °C erhalten, wobei sich unreactiertes Iod am Rand der Heizzone des Ofens befand. Die Halogenide wurden durch zweimalige Sublimation in Ta-Gefäßen im Hochvakuum gereinigt. Die gut vermengten Ausgangssubstanzen wurden unter Argon in Tantal-kapseln eingeschweißt, welche in Kieselglasampullen erhitzt wurden. Die Reaktion des Phosphors mit Tantal kann weitgehend vermieden werden, wenn man langsam (über 3 Tage) aufheizt und nur einige Tage bei der Maximaltemperatur verweilt. Die meisten Edukte und die Produkte sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich und wurden daher unter Argon in

Verbindung	z (M)	z (X)	U_{11} (Ln)	U_{33} (Ln)	U_{eq} (Ln)
			U_{11} (X)	U_{33} (X)	U_{eq} (X)
			U_{11} (Z)	U_{33} (Z)	U_{eq} (Z)
1T-La ₂ Br ₂ P	0.1606(1)	0.6542(2)	0.0084(3) 0.0167(5) 0.006(2)	0.0158(4) 0.0164(7) 0.031(4)	0.0109(3) 0.0166(4) 0.014(1)
1T-La ₂ I ₂ P	0.1457(6)	0.6589(7)	0.016(1) 0.052(3) 0.008(5)	0.041(3) 0.026(4) 0.035(16)	0.024(1) 0.043(2) 0.017(5)

Tab. 3. Strukturdaten für Verbindungen Ln_2X_2Z : Bei der 1T-Variante ($P\bar{3}m1$) besetzen die M- und X-Atome die Punktlage $2d$ ($1/3, 2/3, z$) und die endohedralen Z-Atome die Lage $1a$ (0, 0, 0). Für beide Lagen ist $U_{11} = U_{22} = 2U_{12}$ und $U_{13} = U_{23} = 0$ (Angabe in \AA^2). U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Schlenk-Gefäßen aufbewahrt und in einem Handschuhkasten (Fa. M. Braun) gehandhabt. Die Ausbeuten wurden anhand der Pulverdiffraktogramme grob abgeschätzt. Als Nebenphasen wurden in unterschiedlichen Anteilen nicht abreagierte Trihalogenide, LaP, M₃X₃Z [22], sowie geringe Mengen an MOX beobachtet.

Auf diese Weise erhielt man fast phasenreine Produkte von 3R-Y₂Br₂P (2 Wochen bei 1100 °C) und 3R-La₂I₂P (4–5 Tage bei 1000–1100 °C). 1T-La₂Br₂P (1 Woche bei 900–1000 °C), 1T-La₂I₂Sb (1–2 Wochen bei 1000 °C, La-Überschuss) und 3R-La₂I₂Sb (1–2 Wochen bei 850–1000 °C) entstanden als Hauptphasen der entsprechenden Produktmenge, während 1T-La₂I₂P (einige Tage bei 1050–1170 °C) und 1T-La₂I₂As (einige Tage bei 1000 °C) nur mit Ausbeuten von 20–30 % erhalten wurden. Die Synthesbedingungen wurden nicht optimiert. Oft ließen sich kleine Mengen phasenreiner Proben (z. B. für Pulverdiffraktogramme) als Agglomerate aus den Produkten isolieren.

EDX-Analysen

Zahlreiche Aggregate der neuen Verbindungen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop (JEOL JSM 6400) mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie analysiert. Aufgrund oberflächlicher Hydrolyse beim Einschleusen besaßen die Analysen keine hohe Genauigkeit, erlaubten aber eindeutig z. B. die Unterscheidung der Verbindungen La₂I₂P-La₃I₃P-La₄I₅P und bestätigten in jedem Fall die angenommene Zusammensetzung der Proben.

Leitfähigkeitsmessung

Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit von 3R-La₂I₂P wurde ein gesinterter Pulverpressling verwendet. Nach der Kontaktierung mit Goldelektroden wurde der Widerstand nach der Vierpunktmethode [23] im Temperaturintervall 5 K < T < 300 K in Heliumatmosphäre gemessen. Anhand der Probengeometrie wurde der spezifische Widerstand aus den Messwerten berechnet.

Röntgenographische Charakterisierung

Pulverförmige Reaktionsprodukte wurden röntgenographisch nach der modifizierten Guinier-Technik [24] charakterisiert (CuK α ₁-Strahlung, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, interner Standard Si). In den meisten Fällen wurde die Übereinstimmung der gemessenen Diffraktogramme (Pulverdiffraktometer STADI P, Stoe & Cie, Darmstadt) mit den Strukturmodellen mittels Rietveld-Verfeinerungen [25] überprüft, wobei sich die Atomparameter im Vergleich zu isotypen Verbindungen nicht signifikant änderten.

Aufgrund des ausgeprägt plättchenförmigen Habitus der Kristallite, ihrer geringen Größe sowie außerordentlichen Weichheit und Biiegsamkeit war die Präparation von Einkristallen für Strukturbestimmungen sehr schwierig. Dünne Kristallplättchen wurden unter mit Natrium getrocknetem Paraffinöl ausgelesen und unter Argon in dünnwandige Glaskapillaren eingeschmolzen. Aufgrund der hohen Mosaizität war es nicht möglich, schwache Reflexe zu messen, die sich im reziproken Raum in der Nähe starker Reflexe befinden, da die Untergrundbestimmung durch „Ausläufer“ der starken Reflexe extrem beeinträchtigt war. Dennoch konnten für 1T-La₂I₂P und 1T-La₂Br₂P ausreichend viele Einkristalldaten auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Nonius, Delft) gemessen werden, um zuverlässige Strukturparameter zu erhalten. Bei La₂Br₂P wurde meroedrische Verzwilligung nach (001) berücksichtigt. Da die Gitterparameterbestimmung wegen der hohen Mosaizität wenig zuverlässig war, wurden für die Einkristallrechnungen [26] Gitterparameter aus Guinier-Pulverdaten verwendet. Experimentelle Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie verfeinerte Parameter finden sich in den Tab. 2 bzw. 3, einige interatomare Abstände sind in Tab. 1 mit aufgeführt.

Details zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, (Fax: +49-7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de, http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DB/icsd/depot_anforderung.html) unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-418009 (La₂Br₂P) bzw. CSD-418010 (La₂I₂P) erhalten werden.

- [1] A. Simon, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 23.
 [2] A. Simon, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 164.
 [3] J. D. Corbett, *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 239.

- [4] A. Simon, H. J. Mattausch, G. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer, *Metal-Rich Halides*, in *Handbook on the Chemistry and Physics of Rare Earths – Structure, Bonding*

- and Properties* (Hrsg.: K. A. Gschneidner Jr., L. Eyring), North Holland, Amsterdam, **1991**, p. 191.
- [5] A. Simon, C. Schwarz, W. Bauhofer, *J. Less-Common Met.* **1988**, *137*, 343.
- [6] C. Hadenfeldt, W. Held, *J. Less-Common Met.* **1986**, *123*, 25.
- [7] Hj. Mattausch, C. Schwarz, A. Simon, *Z. Kristallogr.* **1987**, *178*, 156.
- [8] C. Schwarz, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart, **1987**.
- [9] S.-J. Hwu, R. P. Ziebarth, S. v. Winbusch, Z. E. Ford, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 283.
- [10] T. Schleid, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *552*, 90.
- [11] U. Schwanitz-Schüller, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40b*, 710.
- [12] Hj. Mattausch, R. K. Kremer, R. Eger, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *609*, 7.
- [13] A. Simon, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1873.
- [14] A. S. Izmailovich, S. I. Troyanov, V. I. Tsirelnikov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1974**, *19*, 1597.
- [15] D. G. Adolphson, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1820.
- [16] R. L. Daake, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2029.
- [17] Hj. Mattausch, R. K. Kremer, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1001.
- [18] O. Beckmann, H. Boller, H. Nowotny, *Monatsh. Chem.* **1980**, *101*, 945.
- [19] Hj. Mattausch, C. Zheng, M. Ryazanov, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 302.
- [20] O. Oeckler, Hj. Mattausch, A. Simon, *Z. Kristallogr.* **1998**, *Supplement No. 15*, 50.
- [21] G. Meyer, P. Ax, *Mater. Res. Bull.* **1982**, *17*, 1442.
- [22] C. Zheng, O. Oeckler, Hj. Mattausch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2151.
- [23] L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rev.* **1958**, *13*, 1.
- [24] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* **1970**, *3*, 11.
- [25] J. Schneider, WYRIET (version 3), M. Schneider EDV-Vertrieb, Pöcking (Germany) **1997**.
- [26] G. M. Sheldrick, SHELXS/L-97, Programme zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.