

- [1] a) B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2983–3011; b) R. R. Eady, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 3013–3030.
 [2] J. B. Howard, D. C. Rees, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2965–2982.
 [3] G. E. Hoch, K. C. Schneider, R. H. Burris, *Biochim. Biophys. Acta* **1960**, 37, 273–279.
 [4] B. K. Burgess, S. Werhland, W. E. Newton, E. I. Stiefel, *Biochemistry* **1981**, 20, 5140–5146.
 [5] a) C. J. Pickett, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, 1, 601–606; b) R. N. F. Thorneley, D. J. Lowe in *Molybdenum Enzymes* (Hrsg.: T. G. Spiro), Wiley, New York, **1985**, S. 221–286; c) G. J. Leigh, *Eur. J. Biochem.* **1995**, 229, 14–20; d) D. J. Lowe, R. N. F. Thorneley, *Biochem. J.* **1984**, 224, 887–894.
 [6] D. Sellmann, A. Hennige, *Angew. Chem.* **1997**, 108, 270–271; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 276–278.
 [7] a) D. Sellmann, T. Gottschalk-Gaudig, F. W. Heinemann, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 571–579; b) T. Gottschalk-Gaudig, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1997**, S. 82–88.
 [8] a) D. Sellmann, E. Böhlen, M. Waeber, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 984–985; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 981–982; b) D. Sellmann, H. Friedrich, F. Knoch, M. Moll, *Z. Naturforsch. B* **1993**, 48, 76–88.
 [9] D. Sellmann, A. Hennige, F. W. Heinemann, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 280, 39–49.
 [10] a) D. Sellmann, G. H. Rackelmann, F. W. Heinemann, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 2071–2080; b) D. Sellmann, T. Gottschalk-Gaudig, F. W. Heinemann, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3982–3988, zit. Lit.
 [11] D. Sellmann, M. Geck, M. Moll, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5259–5264.
 [12] D. Sellmann, J. Sutter, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 460–469, zit. Lit.

Erste Bestimmung von Eu-H-Abständen durch Neutronenbeugung an den neuartigen Hydriden EuMg_2H_6 und EuMgH_4 **

Holger Kohlmann,* Franz Gingl, Thomas Hansen und Klaus Yvon

Für die vollständige Strukturaufklärung von Metallhydriden sind in der Regel Neutronenstreuexperimente unerlässlich. Einige Elemente weisen jedoch derart hohe Absorptionsquerschnitte σ_a auf, daß diese Technik von vornherein aussichtslos erscheint. Natürliches Europium (^{nat}Eu), das zu etwa gleichen Teilen aus den Isotopen ^{151}Eu und ^{153}Eu besteht,

absorbiert mit $\sigma_a = 4530$ barns bei $\lambda = 179.8$ pm stärker als das Abschirmmaterial Cadmium.^[1] Reines ^{153}Eu hat zwar einen geringeren σ_a -Wert, ist aber sehr teuer. Daher sind noch keine vollständigen, verfeinerten Kristallstrukturdaten von Europiumhydriden bekannt und damit auch kein verlässlicher Wert für den Eu-H-Abstand.^[2]

Der Absorptionsquerschnitt von natürlichem Europium für Neutronen ist jedoch stark wellenlängenabhängig und zeigt ein Minimum bei $\lambda = 72$ pm (Abbildung 1). Wir haben daher

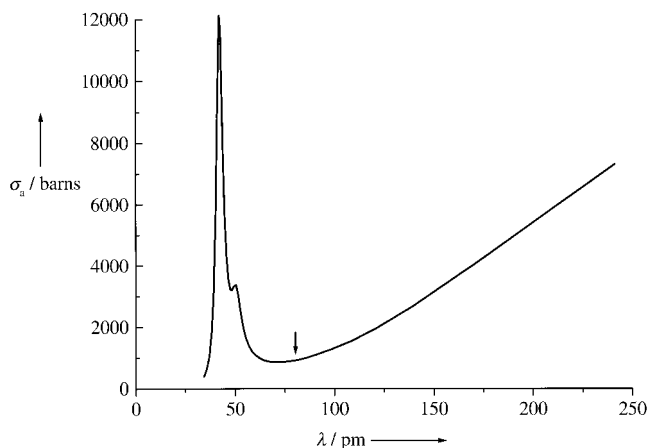


Abbildung 1. Absorptionsquerschnitt von natürlichem Europium für Neutronen in Abhängigkeit der Wellenlänge berechnet nach $\sigma_a = 4\pi/kb_c''$ (k = Wellenvektorbetrag der Neutronenstrahlung; b_c'' = Imaginärteil der kohärenten Streulänge; Daten für b_c'' nach Lynn^[3]). Der Pfeil markiert die bei der Neutronenbeugung verwendete Wellenlänge von 80.45 pm.

den Versuch unternommen, bei dieser Wellenlänge an ^{nat}Eu enthaltenden Hydriden erstmalig Neutronenstreuexperimente durchzuführen. Dazu boten sich das intensiv karminrote EuMg_2H_6 und das braune EuMgH_4 an, welche die ersten bekannten ternären Eu-Mg-Hydride sind (siehe *Experimentelles*). Da keine Einkristalle verfügbar waren, wurde die Struktur aus Pulverdaten bestimmt. Das Röntgenbeugungsdiagramm von EuMg_2H_6 wurde tetragonal indiziert^[4] und die EuMg_2 -Teilstruktur ab initio gelöst. Die Diagramme von EuMgH_4 ließen auf Isotypie mit orthorhombischem SrMgH_4 (nicht-zentrosymmetrisch) oder BaMgH_4 (zentrosymmetrisch) schließen,^[4,5] wobei zwischen den beiden Strukturmodellen nicht unterschieden werden konnte. Die Neutronenbeugungsdaten wurden an zwei deuterierten, mehrphasigen Proben an dem mit einem ortsempfindlichen Detektor ausgerüsteten Diffraktometer D20 des Hochflußreaktors am Institut Laue-Langevin (Grenoble) bei $\lambda = 80.45$ pm gemessen (Abbildung 2). Alle Deuteriumpositionen konnten identifiziert und verfeinert werden, wobei die Präzision für EuMg_2D_6 aufgrund der höheren Transmission deutlich besser war als jene für EuMgD_4 (berechnet: $T = e^{-\mu x} = 0.45$ bzw. 0.08; Tabelle 1 und 2).

EuMg_2H_6 kristallisiert in einem neuen AB_2X_6 -Strukturtyp, der als Auffüllungsvariante des ReO_3 -Typs (BX_3) oder als geordnete Fehlstellenvariante des kubischen Perowskit-Typs (ABX_3) beschrieben werden kann. Wasserstoff besetzt die X-, Magnesium die B- und Europium die Hälfte der A-Plätze. Die Verwandtschaft zum kubischen Perowskit läßt sich anhand

[*] Dr. H. Kohlmann, Dr. F. Gingl,^[+] Prof. Dr. K. Yvon
 Laboratoire de Cristallographie
 Université de Genève
 Quai Ernest Ansermet 24, CH-1211 Genève 4 (Schweiz)
 Fax: (+41) 22-7026108
 E-mail: Holger.Kohlmann@cryst.unige.ch
 Dr. T. Hansen
 Institut Laue-Langevin, Grenoble (Frankreich)

[+] Derzeitige Adresse:
 National Institute of Materials and Chemical Research, Tsukuba (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften und vom Schweizerischen Bundesamt für Energiewirtschaft unterstützt. Wir danken den Herren Dr. P. Fischer und M. Koch, Paul-Scherrer-Institut, Villigen (Schweiz), für hilfreiche Diskussionen sowie die Leihgabe eines Probenträgers für die Neutronenbeugung und Dr. B. Revaz, Université de Genève (Schweiz), für das Messen der magnetischen Suszeptibilität.

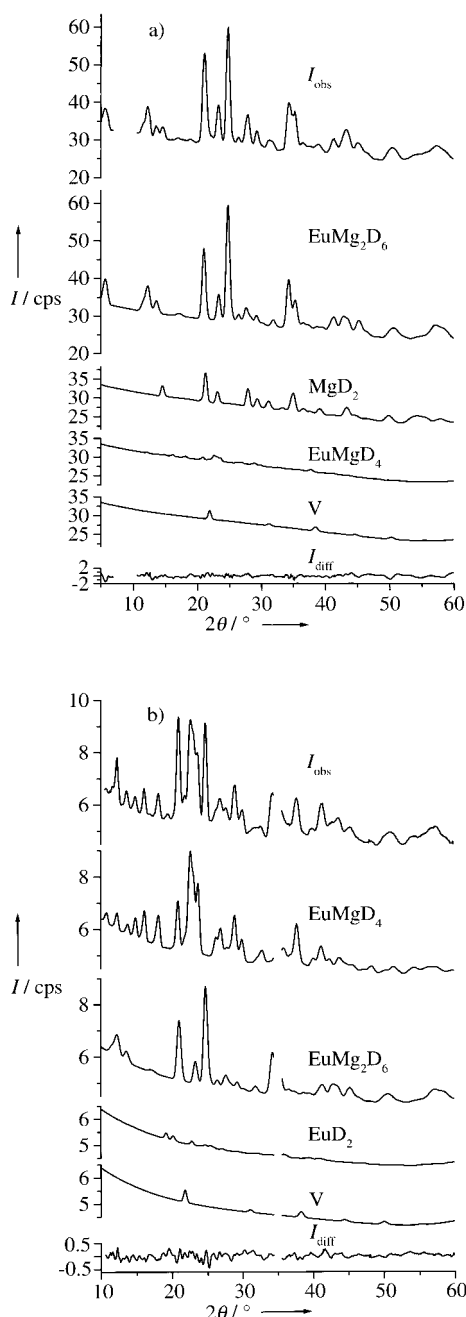


Abbildung 2. Graphische Darstellung der Rietveld-Verfeinerung der Kristallstrukturen von EuMg_2D_6 und EuMgD_4 . Von oben nach unten: a, b) Beobachtetes Neutronenbeugungsdiagramm der EuMg_2D_6 - bzw. der EuMgD_4 -Probe, berechnete Diagramme von EuMg_2D_6 bzw. EuMgD_4 , von den Nebenphasen MgD_2 und EuMgD_4 bzw. EuMg_2D_6 und EuD_2 sowie von Vanadium (Probenträger) und das jeweilige Differenzdiagramm. Intensität als Zählereignisse pro Sekunde (cps); Verfeinerung mit dem Programm FULLPROF^[6] unter Vernachlässigung der Winkelabhängigkeit der Absorption von ca. 5% (a) und ca. 30% (b). Datensammlung: Diffraktometer D20, Institut Laue-Langevin, Grenoble (Frankreich), $\lambda = 80.45$ pm; $T = 293$ K; berechnete lineare Absorptionskoeffizienten $\mu = 8.09$ cm⁻¹ (a), 12.53 cm⁻¹ (b); je 1.5 g Probe in Vanadium-Hohlzylinder mit $d_1 = 13.5$ mm (a), 7 mm (b); $d_2 = 14.5$ mm (a), 9 mm (b); 13.5 h (b); 515 (a), 485 Datenpunkte (b); die Lücken entsprechen wegen Detektorausfall ausgeschlossenen Bereichen.

von Gruppe-Untergruppe-Beziehungen ableiten (Abbildungen 3a und 4). Bei der Verdoppelung der c -Achse im zweiten Schritt des Symmetrieabbaus spaltet die A-Katio-

Tabelle 1. Kristallstrukturdaten für EuMg_2D_6 , verfeinert aus Neutronenpulverbeugungsdaten ($P4/mmm$, $a = 376.57(5)$, $c = 799.2(2)$ pm, $T = 293$ K, $R_p = 0.075$, $R_{wp} = 0.063$, $R_{Bragg} = 0.039$). Temperaturfaktor $T = \exp(-B_{iso} \cdot (\sin \theta / \lambda)^2)$.

Atom	Lage	Symmetrie	x/a	y/b	z/c	B_{iso} [10^4 pm ²]
Eu	1a	4/mmm	0	0	0	1.3(1)
Mg	2h	4mm	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.2779(8)	0.05(9)
D1	4i	2mm	0	$\frac{1}{2}$	0.2132(4)	1.80(7)
D2	1c	4/mmm	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$B_{iso}(\text{D1})$
D3	1d	4/mmm	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$B_{iso}(\text{D1})$

Tabelle 2. Kristallstrukturdaten für EuMgD_4 , verfeinert aus Neutronenpulverbeugungsdaten ($Cmc2_1$, $a = 392.97(5)$,^[a] $b = 1346.8(2)$,^[a] $c = 553.86(7)$ pm,^[a] $T = 293$ K, $R_p = 0.096$, $R_{wp} = 0.078$, $R_{Bragg} = 0.069$). Temperaturfaktor wie in Tabelle 1.

Atom	Lage	Symmetrie	x/a	y/b	z/c	B_{iso} [10^4 pm ²]
Eu	4a	$m..$	0	0.1523(4) ^[a]	0.25(-)	2.5(4)
Mg	4a	$m..$	0	0.405(2)	0.193(5)	3.9(5)
D1	4a	$m..$	0	0.332(2)	0.464(5)	2.3(2)
D2	4a	$m..$	0	0.292(2)	0.990(5)	$B_{iso}(\text{D1})$
D3	4a	$m..$	0	0.069(2)	0.662(3)	$B_{iso}(\text{D1})$
D4	4a	$m..$	0	0.540(2)	0.342(3)	$B_{iso}(\text{D1})$

[a] Verfeinert aus Röntgenpulverbeugungsdaten, in der Verfeinerung aus Neutronendaten fixiert.

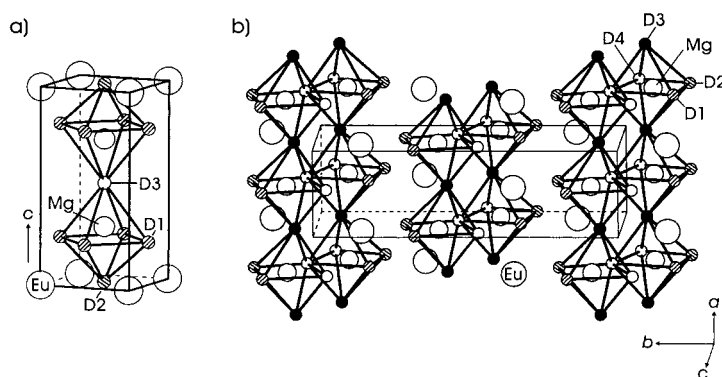


Abbildung 3. Kristallstruktur a) von EuMg_2D_6 (Abstände [pm]: Eu-8D1 253.9(2), Eu-4D2 266.21(1), Mg-D3 177.4(7), Mg-4D1 195.2(2), Mg-D2 222.0(7))^[7] und b) von EuMgD_4 (Abstände [pm]: Eu-D2 237(2), Eu-2D2 249(2), Eu-2D1 253(2), Eu-2D4 254(1), Eu-D3 254(3), Eu-D1 270(2), Mg-D1 179(4), Mg-D2 189(4), Mg-D4 199(4), Mg-2D3 200.3(8), Mg-D4 208(3)).

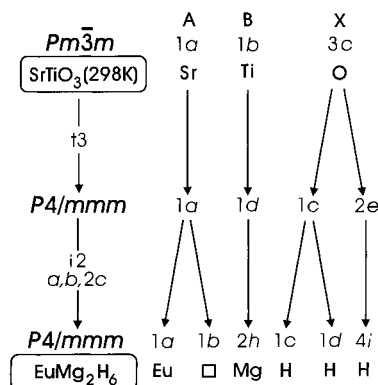


Abbildung 4. Kristallographische Gruppe-Untergruppe-Beziehungen nach Bärnighausen^[8] zwischen den Kristallstrukturtypen von kubischem Perowskit SrTiO_3 und EuMg_2H_6 .

nenposition in zwei symmetrieunabhängige Lagen auf, von denen nur eine von Europium eingenommen wird. Die Niob- und Tantalbronzen AB_3O_9 ($=A_{2/3}B_2O_6$; $A = La-Nd$; $B = Nb, Ta$) und ANb_4O_{12} ($=A_{1/2}Nb_2O_6$; $A = Th, U$)^[9] sind als Defektvarianten des $EuMg_2H_6$ -Typs anzusehen, die für $B = Nb$ außerdem orthorhombisch verzerrt sind.

Europium ist in $EuMg_2D_6$ von Deuterium annähernd kuboktaedrisch, Magnesium annähernd oktaedrisch umgeben (Abbildung 3a). Die Metallkoordination um Deuterium ist quadratisch-bipyramidal ($D2: 4Eu + 2Mg$), sattelförmig ($D1: 2Eu + 2Mg$) oder linear ($D3: 2Mg$). Die letztgenannte Umgebung ist insofern bemerkenswert, als lineare Mg-H-Mg-Strukturelemente in salzartigen Hydriden bislang noch nicht bekannt waren. Der Mg-D3-Abstand ist entsprechend kurz (177 pm) und der kleinste bisher bekannte in magnesiumhaltigen Metallhydriden. Der kürzeste D-D-Abstand beträgt 254 pm.

$EuMgH_4$ (Abbildung 3b) kristallisiert im orthorhombischen $BaZnF_4$ -Strukturtyp (Raumgruppe $Cmc2_1$) und hat ähnliche Lageparameter wie $SrMgH_4$.^[5a] Das $EuMg$ -Teilgitter weist jedoch eine Pseudo-Symmetrie auf, weshalb die Röntgendaten auch mit der zentrosymmetrischen $BaMgH_4$ -Struktur (Raumgruppe $Cmcm$)^[5b] erklärt werden können. Europium ist in Form eines verzerrten dreifach überkappten trigonalen Prismas von neun Deuteriumatomen umgeben. Wie in $EuMg_2D_6$ sind die verzerrten MgD_6 -Oktaeder in $EuMgD_4$ eckenverknüpft, jedoch nicht wie dort allseitig zu einem dreidimensionalen Verband, sondern entsprechend dem höheren D:Mg-Verhältnis nur zu zweidimensionalen Schichten (Abbildung 3). Deuterium ist dreifach ($D3$) und vierfach ($D1, D2, D4$) von Metallatomen umgeben. Der kürzeste D-D-Abstand beträgt 241(3) pm.

Untersuchungen zum Magnetismus (Abbildung 5) ergaben für beide Verbindungen ferromagnetische Ordnung. Die aus dem linearen Teil der Auftragung χ^{-1} gegen T extrapolierten Ordnungstemperaturen T_C betragen 27 K für $EuMg_2D_6$ und 19 K für $EuMgD_4$. Die berechneten magnetischen Momente von 8.1 bzw. $7.5 \mu_B$ bestätigen das Vorliegen von Eu^{II} (theoretische Werte der freien Ionen: $7.95 \mu_B$ für Eu^{2+} und $0 \mu_B$ für Eu^{3+}), wobei die Abweichungen vom theoretischen Wert auf Kristallfeldeffekte und die Anwesenheit von Fremdphasen zurückzuführen sein dürften. $EuMg_2H_6$ und $EuMgH_4$

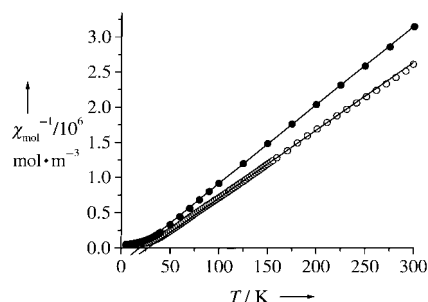


Abbildung 5. Reziprokwert der molaren magnetischen Suszeptibilität von $EuMg_2D_6$ (offene Kreise) und $EuMgD_4$ (gefüllte Kreise) als Funktion der Temperatur (SQUID-Magnetometer, Pulverpreßlinge, $B = 2$ T). Der Anteil an Fremdphasen ($EuMgD_4$ in $EuMg_2D_6$ und umgekehrt) wurde aus einer röntgenographischen Phasenanalyse abgeschätzt und bei der Berechnung der magnetischen Momente berücksichtigt. Aus der Geradenanpassung im linearen Teil ergibt sich für $EuMg_2D_6$ $T_C = 27.2(5)$ K sowie $\mu_{eff} = 8.12(2) \mu_B$ und für $EuMgD_4$ $T_C = 18.7(5)$ K sowie $\mu_{eff} = 7.54(2) \mu_B$.

können daher als nichtmetallische, weitgehend ionisch aufgebaute Festkörper bezeichnet werden, was auch im Einklang mit ihrer roten bzw. braunen Farbe steht.

Zweiwertige Lanthanoide wie Eu^{II} und Yb^{II} können in der Regel von Erdalkalimetallen wie Sr und Ca strukturell substituiert werden. Tatsächlich sind alle bekannten Eu- und Yb-Hydride isotyp zu den entsprechenden Verbindungen mit Sr und Ca, so auch $EuMgH_4$ zu $SrMgH_4$. Die einzige Ausnahme ist $EuMg_2H_6$, von dem kein Sr-Analogon bekannt ist. Statt einer solchen Verbindung wird bei der Hydrierung von $SrMg_2$ die Phase $Sr_2Mg_3H_{10}$ erhalten,^[10] zu dem im System Eu-Mg-H kein Analogon gefunden wurde (siehe *Experimentelles*).

Mit den Kristallstrukturen von $EuMg_2D_6$ und $EuMgD_4$ liegen erstmals verfeinerte Eu-D-Abstände vor. Diese betragen in Abhängigkeit der Koordinationszahlen 266 (Eu[12]-D[6]), 254 (Eu[12]-D[4]) und 252 pm (Eu[9]-D[4]). Die Ermittlung dieser Daten wurde erst durch die Entwicklung von neuartigen Diffraktometern und Detektoren an Neutronenhochflußquellen ermöglicht. Dies unterstreicht die Wichtigkeit solcher Weiterentwicklungen für die Festkörperforschung.

Experimentelles

$EuMg_2$ und $EuMg$, durch Lichtbogenschmelzen der Elemente (Eu 99.9%, Mg 99.95%) im molaren Verhältnis 1:3 bzw. 1:1.3 hergestellt, wurden in einem Autoklaven bei 600 K und 50 bar $H_2(D_2)$ -Druck hydriert (deutert). Der Mg-Überschuß gleicht die durch Sublimation im Lichtbogenofen auftretenden Verluste aus. Alle Operationen wurden in einem mit Argon gefüllten Handschuhkasten ausgeführt, da $EuMg_2H_6$ und $EuMgH_4$ sehr feuchtigkeitsempfindlich sind. Beide Hydride zersetzen sich bei 800 K und 5 bar H_2 -Druck zu EuH_2 und Mg-Metall. Bei Variation von Eduktverhältnis und Syntheseparametern wurden keine weiteren ternären Phasen im System Eu-Mg-H gefunden.

Eingegangen am 4. Februar 1999 [Z 12995]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2029–2032

Stichwörter: Europium • Metallhydride • Neutronenabsorption • Neutronenbeugung • Strukturaufklärung

- [1] V. F. Sears, *Neutron News* **1992**, 3, 26–37.
- [2] Neutronendiffraktionsexperimente wurde bisher nur an $^{153}Eu_2IrD_3$ durchgeführt, die Kristallstruktur wurde jedoch nicht verfeinert: J. Zhuang, W. Kunmann, L. M. Corliss, J. M. Hastings, R. O. Moyer, Jr., *J. Solid State Chem.* **1983**, 48, 117–120.
- [3] J. E. Lynn, *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, 22, 476–482.
- [4] Röntgenbeugung: $EuMg_2H_6$: $a = 377.17(2)$, $c = 799.44(7)$ pm; $EuMgH_4$: $a = 392.79(8)$, $b = 1346.3(2)$, $c = 555.2(1)$ pm ($T = 293$ K); keine Phasenumwandlungen bis $T = 12$ K.
- [5] a) F. Gingl, K. Yvon, P. Fischer, *J. Alloys Compd.* **1992**, 187, 105–111; b) F. Gingl, K. Yvon, T. Vogt, *J. Alloys Compd.* **1997**, 256, 155–158.
- [6] J. Rodriguez-Carvajal, FULLPROF, Version 3.2, **1997**.
- [7] Berechnet mit den Gitterparametern aus den Röntgendaten ($a = 376.48(2)$, $c = 798.84(6)$ pm, $T = 293$ K; Tabelle 1).
- [8] H. Bärnighausen, *MATCH* **1980**, 9, 139–175.
- [9] a) A. M. Abakumov, R. V. Shpanchenko, E. V. Antipov, *Mat. Res. Bull.* **1995**, 30, 97–103; b) P. N. Iyer, A. J. Smith, *Acta Crystallogr.* **1967**, 23, 740–746; c) A. Ibarra-Palos, M. E. Villafuerte-Castrejón, J. Duque, R. Pomés, *J. Solid State Chem.* **1996**, 124, 272–277; d) M. A. Alario-Franco, I. E. Grey, J. C. Joubert, H. Vincent, M. Labeau, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1982**, 38, 177–186; e) M. Labeau, I. E. Grey, J. C. Joubert, J. Chenevas, A. Collomb, J. C. Guitel, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, 41, 33–41.
- [10] F. Gingl, K. Yvon, P. Fischer, *J. Alloys Compd.* **1994**, 206, 73–75.