

# Oxidation durch Wasserstoff in der Chemie und Physik der Seltenerdmetalle\*\*

Arndt Simon\*

Amorphe Materialien · Elektronentransport · Hydride ·  
Magnetische Eigenschaften · Seltene Erden

**D**ie Seltenerdmetalle (SE) nehmen leicht Wasserstoff auf, dessen Bindung jahrzehntelang kontrovers im Sinne eines „Protonenmodells“ oder, alternativ, eines „Anionenmodells“ diskutiert wurde. Eingehende Untersuchungen an metallreichen Verbindungen der Seltenerdmetalle belegen den Einbau des Wasserstoffs als Hydridanion. Bezüglich der Aufnahme von Wasserstoff lassen sich verschiedene Verbindungsklassen unterscheiden. Überschüssige Valenzelektronen in metallreichen Halogeniden mit Metall-Metall-Bindung werden häufig durch Bildung von Hydridhalogeniden, etwa  $SEXH_n$ , gebunden. Es gibt jedoch auch Ausnahmen wie  $LaI$ , eine Verbindung, die aufgrund spezieller elektronischer und elektrostatischer Bedingungen keinen Wasserstoff aufnimmt. Das Gegenteil gilt für  $La_2C_3$ , das keine überschüssigen Valenzelektronen an den Metallatomen aufweist. Dennoch bildet sich bei der erstaunlich niedrigen Temperatur von 450 K bereits die amorphe Phase  $La_2C_3H_{1.5}$ . Die Aufnahme von Wasserstoff äußert sich in drastischen Änderungen der elektrischen und magnetischen Eigenschaften, z. B. in der Ausbildung eines Spinglaszustandes oder eines kolossalen Magnetwiderstandes durch spezielle Wechselwirkungen zwischen den  $4f^n$ -Rümpfen bei den Lanthanoiden.

## 1. Einleitung

Seltenerdmetalle reagieren mit Wasserstoff bereits bei Raumtemperatur. Eu und Yb bilden halbleitende Dihydride.  $EuH_2$  und interessanterweise auch  $ScH_2$  sind strikt stöchiometrisch zusammengesetzt, während Yb weiteren Wasserstoff aufnehmen kann und damit den Weg zum Verhalten der dreiwertigen SE-Metalle weist. Diese bilden metallische Dihydride und können weiteren Wasserstoff bis zur Grenzzusammensetzung der elektrisch isolierenden Trihydride aufnehmen. Die umfangreiche Literatur über SE-Hydride ist

in einem Band des Gmelin-Handbuchs zusammengestellt und kritisch gesichtet.<sup>[1]</sup> Neuere Arbeiten beleuchten die komplexen Phasenverhältnisse in SE-Hydriden, Struktur und Dynamik,<sup>[2,3]</sup> und eine kaum überschaubare Fülle von Untersuchungen ist dem Zusammenwirken der Seltenerdmetalle und Wasserstoff in vielkomponentigen

Systemen von praktischer Relevanz gewidmet, die von Wasserstoffspeichern über aufladbare Batterien bis zu schaltbaren Spiegeln reichen.

Die mehrheitlich metallischen Eigenschaften der Hydride lösen eine kontroverse Diskussion über den Charakter der chemischen Bindung aus, die sich in gegensätzlichen Modellen zusammenfassen lässt. Das „Protonenmodell“ basiert auf der Annahme, dass das Wasserstoffatom sein Elektron an das von den d-Elektronen gebildete Leitungsband abgibt und als abgeschirmtes Proton zu einem Legierungspartner in der metallischen Matrix wird. Demgegenüber wird für das „Anionenmodell“ ein Elektronenübertrag aus dem Leitungsband auf das Wasserstoffatom postuliert, unter Bildung eines Hydridanions und weitgehend ionischer Bindung. Chemisch gesehen stellt sich damit die Frage, ob der Wasserstoff wie so häufig als Reduktions- oder aber als Oxidationsmittel fungiert. Eine eindeutige Antwort auf diese Frage lässt sich anhand von Untersuchungen einer breiten Palette von Verbindungen der SE-Metalle geben.

[\*] Prof. Dr. A. Simon  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart  
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)  
E-Mail: a.simon@fkf.mpg.de  
Homepage: <http://www.fkf.mpg.de/simon/>

[\*\*] Dieser Kurzaufsatz fasst den Inhalt eines Vortrags anlässlich der Verleihung des Terraе-Raraе-Preises 2011 zusammen.

Die bedeutsame Rolle des Wasserstoffs in der Chemie niederwertiger *SE*-Verbindungen wurde zufällig entdeckt. In Experimenten, die der Reduktion von Trihalogeniden der Metalle Y, Gd und Tb galten, ließen sich Phasen isolieren, die die Kristallstrukturen der Monohalogenide von Zr aufwiesen.<sup>[4,5]</sup> Merkwürdigerweise nahm deren Ausbeute trotz zunehmender experimenteller Erfahrung bei den Präparationen ab. Schließlich wurde klar, dass diese Phasen durch Wasserstoff stabilisiert waren, welcher als Verunreinigung der Metalle und/oder über Spuren von Feuchtigkeit in die Systeme gelangte und neben den starken Streuern in Röntgenuntersuchungen unsichtbar war. Der Nachweis konnte durch Erhitzen der Phasen in verschweißten Tantalkapseln unter Vakuum bei den Temperaturen ihrer Bildung erbracht werden.<sup>[6]</sup> Der Wasserstoff ging durch Diffusion durch die Gefäßwand verloren, und die Ausgangsstoffe, Metall und Trihalogenid, blieben zurück. Die gezielte Zugabe von Wasserstoff bei den Präparationen führte zur Bildung von  $SEXH_n$  in hohen Ausbeuten. Damit öffnete sich ein interessantes Forschungsfeld.

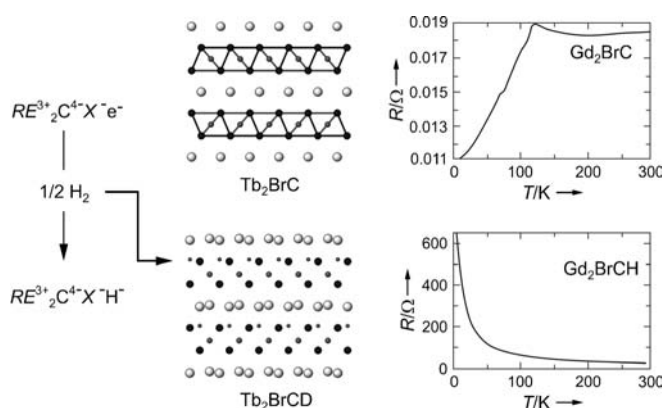
Eigentlich hätte man gewarnt sein müssen; denn der unerwartete Einbau von Wasserstoff in eine Clusterverbindung des Übergangsmetalls Niob,  $Nb_6I_{11}H$ , war viele Jahre zuvor entdeckt worden.<sup>[7]</sup> Diese Verbindung ist aus Clustern vom  $M_6X_8$ -Typ aufgebaut, und anstelle einer abgeschlossenen Konfiguration mit 24 Elektronen in Metall-Metall-bindenden Zuständen für diesen Typ enthält der Cluster in der Niobverbindung lediglich 19 Elektronen. Das Defizit kann durch die Aufnahme eines H-Atoms gemildert werden, welches formal sein Elektron an das *M-M*-bindende System abgibt, dem „Protonenmodell“ folgend. Die nähere Betrachtung der elektronischen Bandstruktur führt jedoch zu einer anderen Deutung.<sup>[8]</sup> Danach gibt es ein schwach *M-M*-bindendes Orbital geeigneter Symmetrie, welches mit dem  $H1s$ -Zustand unter Bildung eines bindenden hydridartigen Zustandes unterhalb und eines antibindenden Zustandes oberhalb aller *M-M*-bindenden Zustände mischt. Dieses Bild entspricht dem „Anionenmodell“. Im Fall der im Vergleich zum Niob erheblich elektropositiveren *SE*-Metalle hat der  $H1s$ -Zustand relativ eine viel niedrigere Energie, sodass wohldefinierte Hydridionen vorliegen.

Zwei Bedingungen bestimmen das chemische und physikalische Verhalten der Wasserstoffatome in den Verbindungen der Seltenerdmetalle, zum einen die Zahl der Valenzelektronen am Metall und zum anderen die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Anionen. Drei spezifische

Fälle sollen im Folgenden diskutiert werden. 1) Überschüssige Elektronen am Metall in niedervalenten Verbindungen erlauben den Einbau von Wasserstoff und werden im Hydridion lokalisiert. 2) Trotz eines Überschusses an Elektronen findet keine Reaktion mit Wasserstoff statt, und 3) überraschenderweise kann Wasserstoff aufgenommen werden, obwohl keine überschüssigen Elektronen verfügbar sind.

## 2. Wasserstoff lokalisiert überschüssige Elektronen am Metall

Geht man vom diskreten Cluster zu ausgedehnten Systemen mit kondensierten Clustern über, so ändert sich nichts an den zuvor erläuterten Argumenten für die chemische Bindung des Wasserstoffs, wie sich am Beispiel der Halogenidcarbide  $SE_2XC$  zeigen lässt. Ihre Strukturen enthalten  $SE_6$ -Oktaeder, die von Kohlenstoffatomen zentriert und in Schichten kondensiert sind (Abbildung 1). In ionischer Grenzbeschreibung als  $SE^{3+}_2X^{-}C^{4-}\cdot e^-$  ist ein Valenzelektron



**Abbildung 1.** Reaktion von Wasserstoff mit  $RE_2XC$ -Phasen (links), Kristallstrukturen von  $Tb_2BrC$  und  $Tb_2BrCD$  (Mitte) und elektrische Eigenschaften von  $Gd_2BrC$  und  $Gd_2BrCH$  (rechts).

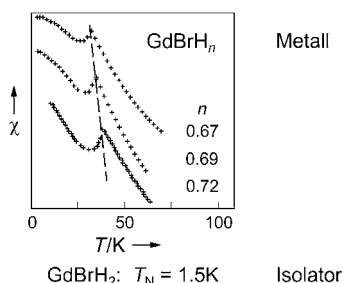
pro Metallatom in ausgedehnten *M-M*-Bindungen delokalisiert und kann mit Wasserstoff in einer topochemischen Reaktion quasi „titriert“ werden. Streuexperimente mit Neutronen an entsprechenden deuterierten Tb/Br-Verbindungen zeigten,<sup>[9,10]</sup> dass die D-Atome in die Dreieckslücken einer Schicht von Metallatomen wandern und die C-Atome in Richtung der benachbarten Schicht verschieben. Diese nimmt kein Deuterium auf. In einer „konzertierten Aktion“ wechseln alle Br-Atome von Positionen über Flächen zu Positionen über Kanten der Oktaeder. Alle diese Verschiebungen reflektieren die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Anionen  $D^{-}$ ,  $Br^{-}$  und  $C^{4-}$ . Natürlich geht durch die Lokalisierung der Elektronen in Deuteridionen die *M-M*-Bindung verloren. Dies zeigt sich in der Zunahme des elektrischen Widerstands, der an den entsprechenden hydrierten Gd-Verbindungen gemessen wurde. Eine weitere Beobachtung ist bedeutsam: Die Diskontinuität bei 120 K aufgrund ferromagnetischer Ordnung in der metallischen Phase geht bei der Hydrierung zur nichtleitenden Phase verloren. Für



Arndt Simon, Jahrgang 1940, wurde 1974 Direktor am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung und leitete seine Abteilung bis 2011.

letztere findet man magnetische Ordnung erst unterhalb der Verflüssigungstemperatur von Helium. Der Unterschied macht den Einfluss der d-Elektronen im Leitungsband auf die magnetische Kopplung der Momente der lokalisierten 4f-Elektronen deutlich, allgemein bekannt als RKKY-Wechselwirkung.

Das Verhalten von  $SE_2XC$ -Proben mit partieller H/D-Beladung wurde nicht weiter verfolgt. Detaillierte Untersuchungen liegen jedoch für die verwandten Systeme der Monohalogenidhydride vor.<sup>[11]</sup> In ihren metallischen Phasen besetzen die H-Atome einen Teil der Tetraederlücken; Vollbesetzung liegt bei der Zusammensetzung  $SEXH$  vor. Die Halogenatome befinden sich über den Oktaederlücken. Bei der Entfernung von mehr als einem Drittel der H-Atome erfolgt die Zersetzung in Metall und Trihalogenid, d.h. der Stabilitätsbereich für  $SEXH_n$  erstreckt sich über  $0.67 \leq n \leq 1.00$ . In reversibler Reaktion kann weiterer Wasserstoff aufgenommen werden, und die H-Atome besetzen die Dreieckslücken in benachbarten  $SE$ -Atomschichten unter erheblicher Aufweitung des Abstands zwischen den Schichten und Verschiebung der  $X$ -Atome auf Positionen über den Tetraederlücken. Alle diese Änderungen reflektieren wieder die gegenseitige Abstoßung der Anionen im salzartigen Isolator  $SE^{3+}X^-H^-_2$ . Im Gegensatz zum Homogenitätsgebiet für die metallischen Phasen,  $0.67 \leq n \leq 1.00$ , existiert eine Mischungslücke für  $1.00 \leq n \leq 2.00$ , bedingt durch die strukturellen Unterschiede, aber auch aufgrund einer elektronischen Ursache, indem die Bildung von  $Gd^{2+}$ -Ionen vermieden wird. In den metallischen Phasen sind die Temperaturen, bei denen antiferromagnetische Ordnung eintritt, extrem vom Wasserstoffgehalt abhängig. Abbildung 2 zeigt für  $GdBrH_n$  diese



**Abbildung 2.** Antiferromagnetische Ordnung in metallischem  $\text{GdBr}_n$  als Funktion des Wasserstoffgehalts  $n$  im Vergleich mit nichtleitendem  $\text{GdBr}_2$  mit einer Neel-Temperatur von 1.5 K.

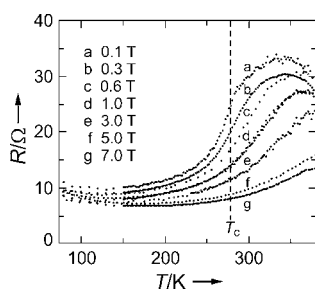
Abhängigkeit von marginalen Änderungen des Gehalts an Wasserstoff, der sowohl durch Absorptionsmessungen als auch über Verbrennungsanalysen abgesichert wurde.

Untersuchungen an den isotypen Tb-Verbindungen erlauben ein quantitatives Verständnis der wirkenden magnetischen Kopplungen. Bei nahezu vollständiger Besetzung der Tetraederlücken in der metallischen Phase folgt die Suszeptibilität einem Curie-Weiss-Gesetz, wobei der negative Abszissenwert auf vornehmlich antiferromagnetische Kopplung hinweist. Abnehmender H-Gehalt verschiebt die Werte zunehmend in Richtung des Nullpunkts, und beim niedrigsten H-Gehalt findet man einen positiven Wert, der zeigt, dass nun

ferromagnetische Kopplung vorherrscht. Das Szenario ist von der Konkurrenz ferro- und antiferromagnetischer Wechselwirkungen geprägt. Für  $\text{TbBrD}_n$  mit  $n$  nahe bei 1.00 ergeben Beugungsexperimente mit Neutronen eine parallele Anordnung der magnetischen Momente in jeder Schicht aus Tb-Atomen, und die Momente benachbarter Schichten sind antiparallel zueinander ausgerichtet. Wird der Deuteriumgehalt erniedrigt, so werden die magnetischen Überstruktureffekte schwächer und verschwinden ganz für  $n$  nahe 0.67. Langreichweitige magnetische Ordnung geht daher verloren, kurzreichweitige Ordnung im Wettstreit ferro- und antiferromagnetischer Wechselwirkungen bleibt jedoch dennoch erhalten, die sich in einem ausgeprägten Maximum der temperaturabhängigen Suszeptibilität für  $\text{TbBrD}_{0.7}$  äußert. Um es kurz zu machen: Die Konkurrenz entgegengesetzter magnetischer Kopplungen in Verbindung mit einer Fehlordnung durch teilweise Besetzung der verfügbaren Lücken mit D-Atomen führt zu einem Spinglas. Interessanterweise ist die Fehlordnung der unmagnetischen Komponente D die Ursache für das Spinglasverhalten. Die metallischen Phasen  $\text{SEXH}_n$  zeichnen sich durch ein weiteres auffälliges Phänomen aus: Ein äußeres Magnetfeld ändert ihre elektrische Leitfähigkeit drastisch. Der beobachtete kolossale Magnetwiderstand (colossal magneto resistance, CMR) erreicht bei tiefen Temperaturen Werte von 99.9 % in einem Feld von 7 Tesla.

Die strukturell einfachere Verbindung  $\text{GdI}_2$  erlaubt eingehende Untersuchungen zum Magnetwiderstand metallreicher  $SE$ -Verbindungen. Sie kristallisiert in der gut bekannten Struktur von  $\text{NbSe}_2$ , in der einzelne dichtest gepackte Schichten der Metallatome mit jeweils trigonal prismatischer Koordination durch die Nichtmetallatome vorliegen. Trotz der Einfachheit bereitet die Reindarstellung von  $\text{GdI}_2$  einige Probleme aufgrund der Tatsache, dass die  $\text{Gd}/\text{GdI}_3$ -Eutektikale gerade einmal 6 K unterhalb der peritektischen Zersetzung von  $\text{GdI}_2$  liegt.<sup>[12]</sup> Will man die Gegenwart von Restschmelze zur Steigerung des Umsatzes nutzen, so muss man die Reaktionstemperatur sorgfältig in diesem Intervall halten. Bei 1100 K erhält man auf diese Weise große Einkristalle, an denen Messungen anisotroper Eigenschaften vorgenommen werden können.

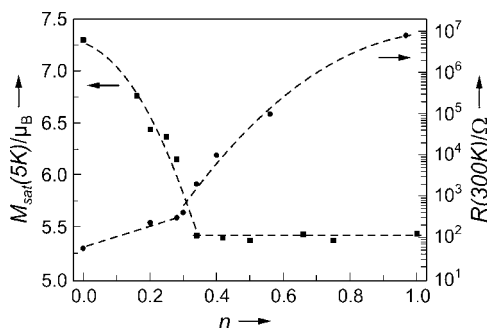
In der Verbindung NbSe<sub>2</sub> sind die d-Elektronen an *M-M*-Bindungen beteiligt und spielen eine tragende Rolle bei der Ausbildung von Ladungsdichtewellen und Supraleitung. Delokalisierte *M-M*-Bindungen mit den d-Elektronen liegen auch in der Verbindung GdI<sub>2</sub> vor, entsprechend der Formulierung Gd<sup>3+</sup>I<sub>2</sub><sup>-e<sup>-</sup></sup>. Allerdings verbietet die Gegenwart der 4f<sup>7</sup>-Rümpfe das Auftreten von Supraleitung. Vielmehr beobachtet man interessante magnetische Phänomene. Die Momente der f-Elektronen koppeln über die d-Elektronen im Leitungsband, und Ferromagnetismus tritt bei nahezu Raumtemperatur auf. Die magnetische Ordnung wird von einer Anomalie im elektrischen Widerstand begleitet, die sich stark durch ein äußeres Magnetfeld beeinflussen lässt (Abbildung 3).<sup>[13]</sup> Aufgrund der Größe des Effekts gehört GdI<sub>2</sub> zur ausgedehnten Gruppe von CMR-Materialien, die in jüngerer Zeit in einer enormen Zahl von Arbeiten untersucht und beschrieben wurden. In der Tat stellt der CMR-Effekt in GdI<sub>2</sub> bei Raumtemperatur einen Rekord dar. Dabei ist der



**Abbildung 3.** Kolossaler Magnetwiderstand (CMR) von  $\text{GdI}_2$  in Magnetfeldern von 0.1 bis 7 Tesla gemessen.

Ursprung des Effekts beispielsweise für Oxomanganate und  $\text{GdI}_2$  trotz der chemischen Verschiedenheit der Systeme unmittelbar vergleichbar. In den Oxomanganaten spaltet das oktaedrische Kristallfeld das d-Niveau in  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Zustände auf. Drei Elektronen pro Mn-Atom ordnen mit parallelen Spins in  $t_{2g}$ , und die ferromagnetische Ordnung für alle Mn-Atome polarisiert die delokalisierten Elektronen im Leitungsband mit  $e_g$ -Charakter. Ganz entsprechend ordnen die  $4f^7$ -Rümpfe in  $\text{GdI}_2$  ferromagnetisch und polarisieren die itineranten Elektronen im d-Band. Die chemische Ähnlichkeit von  $\text{NbSe}_2$  und  $\text{GdI}_2$  zeigt sich auch in den elektronischen Bandstrukturen.<sup>[13]</sup> Die Fermi-Fläche für die Gd-Verbindung bildet separate Röhren entlang der z-Achse, die den erwarteten zweidimensionalen Charakter widerspiegeln, und wie in der Bandstruktur von  $\text{NbSe}_2$  beobachtet man sogenanntes „nesting“, allerdings etwas unterhalb des Fermi-Niveaus. Die Idee lag nahe, das Fermi-Niveau bis zu diesen Singularitäten abzusenken, indem durch Aufnahme von Wasserstoff die entsprechende Zahl von Leitungselektronen durch Hydridbildung lokalisiert würde. Das zunächst überraschende Ergebnis des Experiments ließ sich schließlich quantitativ verstehen und in die zuvor erläuterten Gedankengänge einordnen.

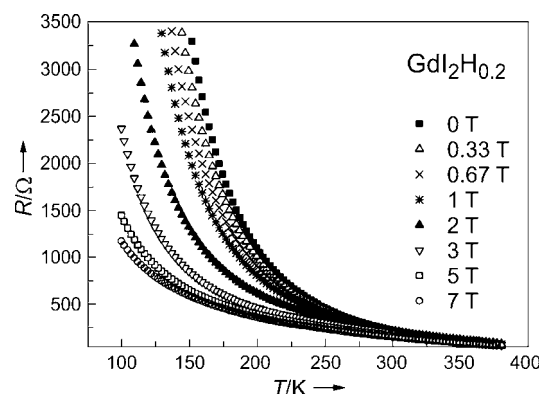
Ein vollständiges Homogenitätsgebiet verbindet die Randphasen  $\text{GdI}_2$  und  $\text{GdI}_2\text{H}$  (Abbildung 4).<sup>[14]</sup> Mit dem Einbau von Wasserstoff nimmt das ferromagnetische Sättigungsmoment stetig ab, bis es bei der ungefähren Zusammensetzung  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.33}$  einen konstanten Wert erreicht. Die Lokalisierung der Leitungselektronen ist insbesondere oberhalb dieser Zusammensetzung am steilen Anstieg des elek-



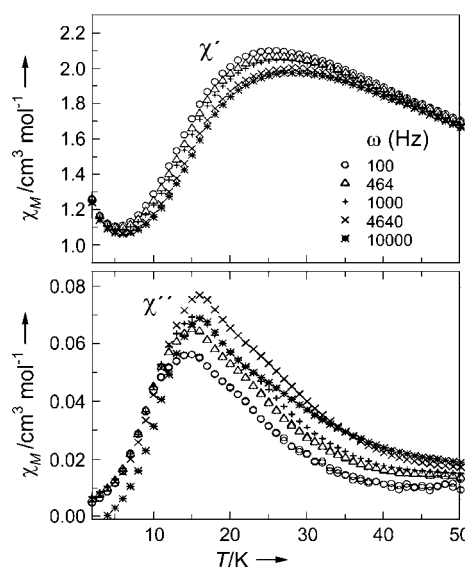
**Abbildung 4.** Änderungen des ferromagnetischen Sättigungsmoments und des elektrischen Widerstands von  $\text{GdI}_2\text{H}_n$  als Funktion des Wasserstoffgehalts  $n$ .

trischen Widerstands mit zunehmendem Wasserstoffgehalt erkennbar. Bei einer Zusammensetzung  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.2}$  im noch ausgeprägt ferromagnetischen Bereich des Diagramms tritt CMR-Verhalten auf (Abbildung 5). Im angrenzenden Bereich jenseits von  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.33}$  mit konstantem Sättigungsmoment tritt Spinglas-Verhalten auf. Dies ist für eine ausgewählte Zusammensetzung  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.42}$  mit der frequenzabhängigen Verschiebung des Maximums im Realteil der Suszeptibilität sowie der Absorption im Imaginärteil gezeigt (Abbildung 6). Das Phasendiagramm ist damit durch die Zustandsfelder für Paramagnetismus, Ferromagnetismus, Mischung von Ferromagnetismus mit Spinglas-Verhalten und ausschließlich Spinglas-Verhalten (bzw. genauer Spincluster-glas-Verhalten) zu beschreiben (Abbildung 7).

Die Interpretation der verschiedenen Phänomene kann in einem anschaulichen Bild zusammengefasst werden, siehe Abbildung 8.<sup>[15]</sup> Im planaren Netz der Gd-Atome sind die Zentren der Dreiecke durch H-Atome besetzbar. Mit einem H-Atom in dieser Position wechselt die magnetische Kopp-

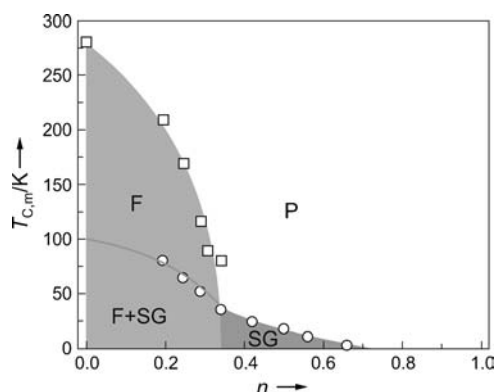


**Abbildung 5.** Elektrischer Widerstand von  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.2}$  als Funktion des äußeren Magnetfelds.

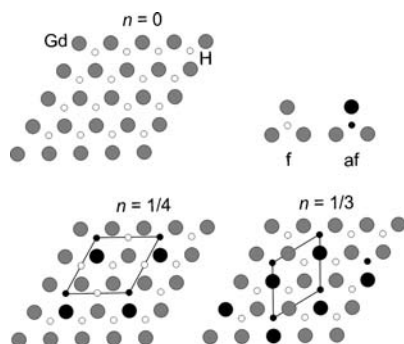


**Abbildung 6.** Realteil (oben) und Imaginärteil (unten) der magnetischen Suszeptibilität von  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.42}$  bei unterschiedlichen Frequenzen zur Charakterisierung des Spinglas-Verhaltens.





**Abbildung 7.** Magnetisches Zustandsdiagramm für  $\text{GdI}_2\text{H}_n$  mit Paramagnetismus, Ferromagnetismus charakterisiert durch  $T_c$  und Spin-glas-Verhalten charakterisiert durch  $T_m$ .



**Abbildung 8.** Oben: Dreiecksgitter aus Gd-Atomen in der Kristallstruktur von  $\text{GdI}_2$  mit Andeutung der für H-Atome verfügbaren Positionen als leere Kreise. Unten: Muster der lokalen ferro- und antiferromagnetischen Ordnung in  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.25}$  und  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.33}$ . Mit H-Atomen besetzte Positionen sind als schwarze Kreise gezeichnet.

lung zwischen den umgebenden Gd-Atomen von Ferro- zu Antiferromagnetismus. Im vorliegenden Ising-System ist der Antiferromagnetismus frustriert, da eine antiparallele Ausrichtung aller Momente im Dreieck nicht möglich ist. Die Frustration überträgt sich auch auf benachbarte Dreiecke, die noch nicht mit H-Atomen besetzt sind. Bei der hervorgehobenen Zusammensetzung  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.25}$  gibt es immer noch Perkolationspfade, d. h., es gibt Pfade ferromagnetisch gekoppelter Gd-Atome, die einen Fluss der Elektronen ohne Spinflip-Barriere erlauben. Bei einer Besetzung von einem Drittel aller Dreieckszentren durch H-Atome ist die Frustration vollständig, und die weitere Aufnahme von Wasserstoff ändert am Verhältnis von ferro- zu antiferromagnetischer Wechselwirkung nichts mehr. Durch die Bildung von Hydridionen werden lediglich freie Ladungsträger gebunden, bis schließlich der salzartig gebundene Isolator  $\text{Gd}^{3+}\text{I}_2\text{H}^-$  erreicht ist. Sowohl das magnetische als auch das elektrische Verhalten im System  $\text{GdI}_2\text{H}_n$  findet damit eine einfache Erklärung. Der scharfe Übergang bei der Zusammensetzung  $\text{GdI}_2\text{H}_{0.33}$  setzt allerdings eine geordnete Verteilung der H-Atome in den verfügbaren Positionen voraus, für die es keinen Beleg aus Neutronenbeugungsexperimenten gibt. Man kann jedoch davon ausgehen, dass die Nichtbeobachtung von Überstruk-

turreflexen auf eine fehlende Kohärenz zwischen den Van-der-Waals-gebundenen Schichtpaketen zurückzuführen ist.

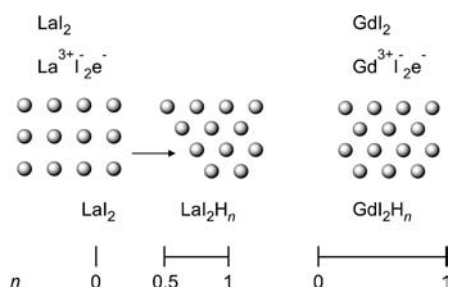
Die in diesem Abschnitt beschriebenen Ergebnisse lassen sich dahingehend zusammenfassen, dass Wasserstoff von den niedervalenten SE-Verbindungen absorbiert wird, indem die Elektronen aus der M-M-Bindung auf die H-Atome übertragen werden. Was zunächst den Anschein einer notwendigen und hinreichenden Bedingung erweckt, kann sich bei näherem Hinsehen jedoch als nicht hinreichend und sogar als nicht notwendig herausstellen. Beispiele hierfür werden im Folgenden behandelt.

### 3. Fehlende Reaktion mit Wasserstoff trotz verfügbarer Elektronen

Es gibt Ausnahmen von der in Abschnitt 2 befolgten Regel. Als erste Beispiele sollen niedervalente SE-Verbindungen analysiert werden, die keinen Wasserstoff absorbieren, obwohl sie die Bedingung eines Überschusses an Valenzelektronen erfüllen. Hierfür findet man vielfältige Ursachen, die auf speziellen elektronischen Bedingungen der chemischen Bindung oder der Elektrostatik beruhen oder beide umfassen.  $\text{Gd}_2\text{Cl}_3$  mag als ein erstes Beispiel dienen. Seine Kristallstruktur enthält Ketten aus  $\text{Gd}_6$ -Oktaedern, die über *trans*-Kanten verknüpft und von Cl-Atomen umgeben sind.<sup>[16]</sup> In ionischer Grenzschreibweise kann die vorliegende Bindung als  $\text{Gd}^{3+}_2\text{Cl}^-_3 \cdot 3\text{e}^-$  formuliert werden. Der  $4f^7$ -Rumpf des dreiwertigen Gd ergibt sich eindeutig aus Messungen des Photoelektronenspektrums, das durch ein schmales f-Band ohne jede Multiplettaufspaltung charakterisiert ist. Die überschüssigen d-Elektronen besetzen lokalisierte M-M-bindende Zustände; die Verbindung ist ein Halbleiter. Aufgrund des eindimensionalen Charakters könnte man vermuten, dass die elektronische Lokalisierung mit einer Peierls-Verzerrung der Kette zusammenhängt, doch die Ursache liegt in der speziellen Situation einer verbotenen Kreuzung von Bändern in der Bandstruktur, die zu einer geschlossenen Konfiguration mit stabilen M-M-Bindungen und einer erheblichen Energieabsenkung für die d-Bänder führt.<sup>[17]</sup> Die überschüssigen Elektronen stehen schlicht nicht für eine Übertragung auf Wasserstoff zur Verfügung.

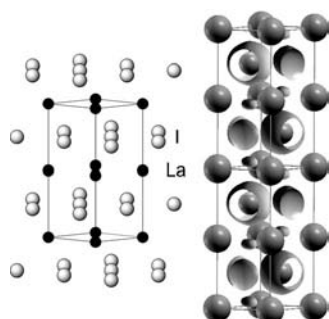
Eine ähnliche Situation trifft man bei der Verbindung  $\text{LaI}_2$  an, die wie das zuvor behandelte  $\text{GdI}_2$  metallisch ist. Während die Herstellung von  $\text{GdI}_2$  ohne eine spurenweise Verunreinigung durch Wasserstoff schwierig ist, gelingt die Herstellung von völlig reinem  $\text{LaI}_2$  leicht. Das unterschiedliche Verhalten von  $\text{GdI}_2$  und  $\text{LaI}_2$  ist elektronisch bedingt und hängt mit einem wichtigen Unterschied in den Strukturen zusammen.<sup>[18]</sup> Die Struktur von  $\text{GdI}_2$  enthält, wie schon ausgeführt, Dreiecknetze aus Gd-Atomen mit partiell gefüllten Dreizentrenbindungen.<sup>[19]</sup> Diese stellen eine ideale Konfiguration für die Mischung mit dem  $\text{H}1s$ -Orbital dar. Demgegenüber enthält die Kristallstruktur von  $\text{LaI}_2$  quadratische Netze, in denen die La-Atome miteinander über Zweizentren- $\sigma$ -Bindungen verknüpft sind. Diese erlauben keine signifikante Überlappung mit dem  $\text{H}1s$ -Orbital. Zwingt man  $\text{LaI}_2$  dennoch den Wasserstoff auf, so kollabiert das quadratische Netz in das dichter gepackte Dreiecksgitter, und es re-

sultieren Stapelvarianten aus den Schichtstrukturen der Nb- und Mo-Dichalkogenide. Diese können nun Wasserstoff einbauen. Wie die Abbildung 9 zeigt, existiert eine breite Mischungslücke zwischen  $\text{LaI}_2$  und der hydrierten Phase  $\text{LaI}_2\text{H}_n$ .<sup>[20]</sup>



**Abbildung 9.** Vergleich der Netze aus Metallatomen in den Kristallstrukturen von  $\text{LaI}_2$  und  $\text{GdI}_2$ . Nur die Dreiecknetze können Wasserstoff aufnehmen, sodass  $\text{LaI}_2\text{H}_n$  eine Mischungslücke aufweist, während  $\text{GdI}_2\text{H}_n$  durch ein vollständiges Homogenitätsgebiet gekennzeichnet ist.

Das Beispiel des Monoiodids  $\text{LaI}$  gibt zunächst Rätsel auf. Die Verbindung wurde erst kürzlich entdeckt.<sup>[21]</sup> Die Synthesebedingungen waren merkwürdig, da  $\text{La}$ -Metall und  $\text{LaI}_3$  monatelang in verschmolzenen Ta-Ampullen erhitzt werden mussten, die Gegenwart von Zn-Spuren offenbar hilfreich war und die Zielverbindung dennoch nur in geringer Ausbeute entstand. Nicht zuletzt die frühen Erfahrungen mit H-stabilisierten „Monohalogeniden“ weckte Zweifel am binären Charakter von  $\text{LaI}$ . Es zeigte sich jedoch, dass mit  $\text{LaI}_2$  als Ausgangsmaterial und Na als Reduktionsmittel innerhalb weniger Tage  $\text{LaI}$  in quantitativer Umsetzung herstellbar ist.<sup>[22]</sup> Offenbar ist die Schichtstruktur von  $\text{LaI}_2$  für die Reaktion mit Na zugänglicher als das dreidimensionale Netzwerk von  $\text{LaI}_3$ . Viele sorgfältige Überprüfungen belegen eindeutig die Abwesenheit von Wasserstoff in  $\text{LaI}$ . Interessante elektronische und elektrostatische Bedingungen lassen verstehen, warum  $\text{LaI}$  trotz Verfügbarkeit von zwei überschüssigen Valenzelektronen pro Metallatom keinen Wasserstoff absorbiert. Die Kristallstruktur entspricht der des



**Abbildung 10.** Schichtstruktur von  $\text{LaI}$  (links) und zugehörige Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) für den Isowert  $\eta = 0.44$  (rechts), die die Abstoßung zwischen den  $\text{I}^-$ -Ionen und den Elektronen der Mehrzentrenbindung im  $\text{La}_3$ -Dreieck deutlich macht.

$\text{NiAs}$ , allerdings mit einem ungewöhnlich großen Wert für das  $c/a$ -Verhältnis, so dass  $\text{LaI}$  im Grunde eine Schichtstruktur bildet. Das Dreiecknetz der  $\text{La}$ -Atome sollte die Aufnahme von Wasserstoff erlauben. Eine Erklärung für die Tatsache, dass dies nicht erfolgt, erhält man durch die Berechnung der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) (Abbildung 10). Der Attraktor für die Dreizentrenbindung ist deutlich aus der Ebene der  $\text{La}$ -Atome ausgelenkt, bedingt durch die elektrostatische Abstoßung der benachbarten Iodidionen über den Zentren der jeweiligen  $\text{La}$ -Dreiecke. Würde man in diese Position ein  $\text{H}^-$ -Ion setzen, so würde der Grad der Abstoßung noch erhöht; Wasserstoff wird daher nicht aufgenommen.<sup>[22]</sup>

#### 4. Wasserstoff wird trotz fehlender Überschusselektronen absorbiert

Das letzte Beispiel betrifft eine *SE*-Verbindung,  $\text{La}_2\text{C}_3$ , die eine normale Valenzverbindung ist, d. h. über keine überschüssigen Elektronen am Metall für die Abgabe an das H-Atom verfügt. Die chemische Bindung in der kubischen Struktur lässt sich mit Ethenidionen als  $\text{La}^{3+}_4(\text{C}_2^{4-})_3$  beschreiben. Durch Rückbindung aus dem besetzten  $\pi^*$ -Molekülorbital des  $\text{C}_2$  in leere d-Zustände des  $\text{La}$  liegt zufällig ein Metall vor. Die Nähe von elektronischer Lokalisierung und Delokalisierung könnte der Ursprung für die Supraleitung von  $\text{La}_2\text{C}_3$  sein.<sup>[23]</sup> Dieses Carbide offeriert eine Reihe von Überraschungen, angefangen bei der Zusammensetzung. Viele Untersuchungen belegen den nichtstöchiometrischen Charakter der Verbindung.<sup>[24]</sup> Durch lang anhaltendes Tempern von Phasen innerhalb des Homogenitätsgebiets lässt sich jedoch nachweisen, dass es zur Separation in stöchiometrisches  $\text{La}_2\text{C}_3$  und eine metallreiche Phase  $\text{La}_2\text{C}_{2.67}$  kommt, die sich jeweils durch scharfe Übergänge in den supraleitenden Zustand bei 12 K bzw. 5 K identifizieren lassen.<sup>[25]</sup> Noch überraschender ist die Reaktion von  $\text{La}_2\text{C}_3$  mit Wasserstoff. Bei einer sehr niedrigen Temperatur um 450 K beginnt die Absorption, und es entsteht ein Produkt, das für Röntgen- und Neutronenstrahlung, ja selbst für Elektronenstreuung mit viel kürzerer Kohärenzlänge amorph ist. Im Elektronenmikroskop wird der Wasserstoff in Sekunden abgegeben, und es bildet sich kristallines  $\text{La}_2\text{C}_3$  zurück.

Die Reaktion mit Wasserstoff ist in verschiedener Hinsicht überraschend, einerseits wegen der sehr milden Bedingungen, andererseits wegen der fehlenden Valenzelektronen am  $\text{La}$ -Atom und schließlich wegen der Amorphisierung des Ausgangsmaterials. Ausgehend von stöchiometrischem  $\text{La}_2\text{C}_3$  besitzt das Endprodukt die Zusammensetzung  $\text{La}_2\text{C}_3\text{H}_{1.5}$ . Es stellt sich die Frage, wie der Wasserstoff gebunden ist. Ist er eine Bindung an die  $\text{C}_2$ -Einheit eingegangen, oder liegt er in Form diskreter Hydridionen vor? Die exakte Zusammensetzung der Phase und die kristallographischen Fakten sprechen für Hydridbildung. In der Kristallstruktur von  $\text{La}_2\text{C}_3$  ist die  $\text{C}_2$ -Einheit von einem Bisdiphenoid aus  $\text{La}$ -Atomen umgeben, und der C-C-Abstand von 130 pm entspricht dem für ein Ethenidion mit geringfügiger Verkürzung aufgrund des erwähnten Rückbindungseffekts. In der Raumgruppe  $I\bar{4}3d$  besetzen die  $\text{La}$ -Atome die Wyckoff-Position 16c. Die Position 12a ist vom Bisdiphenoid der  $\text{La}$ -Atome umgeben,

und die Lücke ist von den  $C_2$ -Gruppen besetzt. Die verzerrt tetraedrischen Lücken in 12b werden mit den H-Atomen besetzt, sodass sich die experimentell bestimmte Zusammensetzung  $La_4(C_2)_3H_3$  ergibt. Tatsächlich findet man mit inelastischer Neutronenstreuung Absorptionen bei 125 meV für H und 85 meV für D, die die Annahme von diskreten H-Atomen in den Tetraederlücken bestätigen.<sup>[26]</sup>

Die geforderte Elektroneutralität führt zur Erklärung der Amorphisierung. Dabei ist interessant, dass Wasserstoff auch gegenüber der anionischen  $C_2$ -Einheit als Oxidationsmittel wirkt, entgegen konventionellen Vorstellungen. Dies erinnert an die Oxidation des Edelmetalls Platin durch Wasserstoff in der Reaktion von  $K_2PtH_4$  zu  $K_2PtH_6$ , mithin Wechsel der Oxidationszahl von +2 nach +4.<sup>[27]</sup> Zur Erhaltung der Elektroneutralität in  $La_2C_3H_{1.5}$  muss ein Teil der  $C_2^{4-}$ -Ionen zu  $C_2^{2-}$ -Ionen oxidiert werden, und damit ergibt sich eine Ladungsbilanz  $La^{3+}_4(C_2C_2C_2)^{9-}H^-_3$ . In der stöchiometrisch zusammengesetzten Verbindung sind alle verfügbaren Plätze mit  $C_2$ -Einheiten besetzt, allerdings differenziert in  $C_2^{4-}$ - und  $C_2^{2-}$ -Ionen. Deren Ladungssumme von 9– kann auf viele verschiedene Weisen realisiert werden, beispielsweise durch Besetzung aller Lücken mit je 50%  $C_2^{4-}$ - und  $C_2^{2-}$ -Ionen, aber auch mit je 50% in einer Lücke, 40% und 60% in der zweiten und 60% und 40% in der dritten. Durch derartige Variationen entsteht eine ausgeprägte lokale Fehlordnung der  $C_2$ -Einheiten, die sich auf die starken Streuer der umgebenden La-Atome überträgt. Damit begegnet man einem sogenannten Antiglas.<sup>[28]</sup> In einem normalen Glas, beispielsweise Silikatglas, sind definierte Baugruppen wie die  $SiO_4$ -Tetraeder ohne langreichweitige translatorische Ordnung miteinander verknüpft. Für ein Antiglas gilt das Gegenteil. Die langreichweitige Ordnung ist erhalten, aber die Baugruppen, im vorliegenden Fall die Koordinationspolyeder um die  $C_2$ -Einheiten, variieren statistisch in Form und Größe. Es war Hosemann,<sup>[29]</sup> der sich eingehend mit dem von ihm „parakristallin“ genannten Zustand befasste.  $La_2C_3H_{1.5}$  gibt ein gutes Beispiel für einen Parakristall ab.

Im dynamischen Vakuum bei etwa 900 K verliert  $La_2C_3H_{1.5}$  den Wasserstoff, und es entsteht wie im erwähnten Experiment im Elektronenmikroskop kristallines  $La_2C_3$  mit einem scharfen supraleitenden Übergang. Nimmt man die thermische Behandlung dagegen bei der gleichen Temperatur in einer Wasserstoffatmosphäre bei Normaldruck vor, so wird langsam  $CH_4$  freigesetzt, und schließlich erhält man ein Produkt mit der Zusammensetzung  $La_2CH_4$ .<sup>[25]</sup> Das diffuse Röntgendiagramm zeigt das Muster eines kubisch flächenzentrierten Gitters, dessen Gitterparameter sich lediglich um 0.5% von denen des  $LaH_2$  unterscheiden. Im Gegensatz zu  $LaH_2$ , das in Wasserstoff bei der Abkühlung auf Raumtemperatur  $LaH_3$  bildet, verändert sich  $La_2CH_4$  bei gleichem Vorgehen nicht. Das unterschiedliche Verhalten ist mit den im Abschnitt 2 erläuterten Argumenten leicht zu deuten. Das überschüssige Elektron in  $La^{3+}H^-_2e^-$  kann mit Wasserstoff „titriert“ werden, während  $La_2CH_4$  gemäß  $2La_2CH_4 = La^{3+}_4C_2^{4-}_4H^-_8$  eine elektronisch und strukturell gesättigte Valenzverbindung ist, die nicht in der Lage ist, zusätzlich Wasserstoff aufzunehmen. Schließlich und endlich lässt sich die Hydrierung von  $La_2C_3$  auch in einer verschweißten Ta-Ampulle bei Temperaturen wenig oberhalb 1100 K durch-

führen. Der Wasserstoff gelangt durch Diffusion durch die Gefäßwand in das Innere der Ampulle, und das entstehende  $CH_4$  bleibt in der Ampulle gefangen. Unter diesen Bedingungen beobachtet man eine Reaktion nach  $2La_2C_3 + H_2 = 2LaC_2 + La_2C_2H_2$ . Zieht man den  $LaC_2$ -Anteil im Röntgendiagramm ab, so entsprechen die verbleibenden Reflexprofile ganz weitgehend einem Strukturmodell, in dem eine alternierende Abfolge von  $LaC_2$ - und  $LaH_2$ -Schichten vorliegt (Abbildung 11).<sup>[25]</sup> Das Ethenidion im Edukt bleibt in dem elektronenpräzisen Produkt also erhalten.

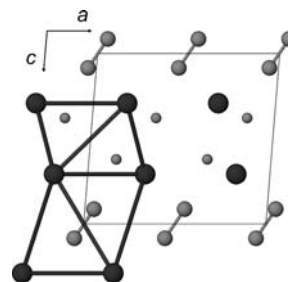


Abbildung 11. Strukturmodell für  $La_2C_2H_2$ . Atome La, C und H sind in abnehmenden Größen gezeichnet.

## 5. Fazit

Metall-Metall-Bindungen sind vielfach für niedervalente Verbindungen der Seltenerdmetalle in der Feststoffchemie dokumentiert. Ihre Entdeckung in Koordinationsverbindungen steht noch aus. Die an der  $M-M$ -Bindung beteiligten Elektronen spielen eine wichtige Rolle bei der Reaktion mit Wasserstoff. Mit reduzierten  $SE$ -Verbindungen erfolgt gewöhnlich eine Übertragung der metallzentrierten Elektronen auf die H-Atome, die zu Hydridionen reduziert werden. Abstoßende Wechselwirkungen zwischen allen Anionen bewirken spezifische Strukturänderungen. Die Aufnahme von Wasserstoff kann jedoch auch blockiert werden trotz des Vorhandenseins restlicher Valenzelektronen am Metallatom, wenn spezielle elektrostatische und/oder elektronische Bedingungen erfüllt sind. Als überraschende Ausnahme erfolgt die Absorption von Wasserstoff jedoch auch, wenn die zur Hydridbildung benötigten Elektronen redox-labilen Anionen in der Struktur entnommen werden können. Das Wechselspiel von d-Elektronen in Bändern mit  $M-M$ -bindendem Charakter, 4f-Rumpfelektronen und Hydridanionen spiegelt sich in ungewöhnlichen elektrischen und magnetischen Eigenschaften wider.

Eingegangen am 5. Dezember 2011  
Online veröffentlicht am 16. März 2012

- [1] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, C1, Springer, Berlin, **1974**, S. 1–85.
- [2] P. Vajda, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Bd. 20 (Hrsg.: K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring), North Holland, Amsterdam, **1995**, S. 207–291.
- [3] T. J. Udovic, J. J. Rush, Q. Huang, I. S. Anderson, *J. Alloys Compd.* **1997**, 253–254, 241–247.

- [4] A. Simon, H. Mattausch, H. Holzer, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 685–686; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 624–625.
- [5] R. K. Poeppelmeier, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 294–297.
- [6] A. Simon, H. Mattausch, R. Eger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 550, 50–56.
- [7] A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 355, 311–322.
- [8] F. Dübler, H. Müller, C. Opitz, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 88, 467–472.
- [9] C. Bauhofer, H. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer, A. Simon, *J. Less-Common Met.* **1990**, 167, 65–79.
- [10] M. Ruck, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 617, 7–18.
- [11] A. Simon, H. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Bd. 15 (Hrsg.: K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring), North Holland, Amsterdam, **1991**, S. 191–285.
- [12] J. E. Mee, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 88–93.
- [13] C. Felser, K. Ahn, R. K. Kremer, R. Seshadri, A. Simon, *J. Solid State Chem.* **1999**, 147, 19–25.
- [14] M. Ryazanov, A. Simon, R. K. Kremer, H. Mattausch, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 2339–2345.
- [15] A. Simon, H. Mattausch, M. Ryazanov, R. K. Kremer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 919–929.
- [16] D. A. Lokken, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 556–559.
- [17] D. W. Bullett, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3319–3323.
- [18] O. Jepsen, O. K. Andersen, *Z. Phys. B* **1995**, 97, 35–47.
- [19] Y. Tian, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 400–405.
- [20] M. Ryazanov, A. Simon, H. Mattausch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 104–108.
- [21] J. D. Martin, J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 234–236; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 233–235.
- [22] M. Ryazanov, L. Kienle, A. Simon, H. Mattausch, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2068–2073.
- [23] A. Simon, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1873–1891; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1788–1806.
- [24] K. A. Gschneidner, F. W. Calderwood, *Bull. Alloy Phase Diagr.* **1986**, 7, 421–436.
- [25] A. Simon, T. Gulden, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2191–2198.
- [26] G. Auffermann, A. Simon, T. Gulden, G. J. Kearly, A. Ivanov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 307–311.
- [27] W. Bronger, G. Auffermann, P. Mueller, *J. Less-Common Met.* **1986**, 116, 9–15.
- [28] M. Trömel, *Z. Kristallogr.* **1988**, 183, 15–26.
- [29] R. Hosemann, F. J. Balta-Calleja, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1980**, 84, 91–95.