

Zur Kenntnis von Hydridhalogeniden MHX der Seltenen Erden Eu, Yb und Sm (X = Cl, Br, I)

A Study on Hydride Halide Compounds MHX of the Rare Earths Eu, Yb, and Sm (X = Cl, Br, I)

H. P. Beck* und A. Limmer

Institut für anorganische Chemie, Universität Erlangen,
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

Z. Naturforsch. **37b**, 574–578 (1982); eingegangen am 7. Dezember 1981

Rare Earth Hydride Halide Compounds, Alkaline Earth Hydride Halide Compounds,
Covalency Effects in Hydride Compounds

New hydride halide compounds MHX (M = Eu, Yb, Sm; X = Cl, Br, I) of divalent rare earths have been prepared by solid-state reactions. Lattice parameters and X-ray diffraction patterns are presented for these compounds. All compounds are isostructural with tetragonal PbFCl. Refined lattice parameters of alkaline earth hydride halides are given. The crystal chemistry of MHX and MFX is compared and the geometric variations in the structure of these compounds are interpreted on the basis of changes in covalency.

Einleitung

Die Gruppe der Verbindungen des Formeltyps MXY, die im PbFCl-Typ kristallisieren, umfaßt chemisch sehr verschiedene Substanzen wie z.B. Fluorid-, Oxid- oder Nitrid-Halogenide bzw. Halogenid- oder Oxidchalkogenide einerseits und ternäre Legierungen andererseits. Bei diesen Substanzen vermittelt die gemeinsame Klassifizierung von ionischen Koordinationsstrukturen, von Schichtstrukturen und Legierungsstrukturen unter dem Namen eines Vertreters (PbFCl oder BiOCl) oft den falschen Eindruck einer engeren kristallchemischen Verwandtschaft, denn trotz gleicher Raumgruppensymmetrie und „ähnlicher“ Parameterwerte ändert sich mit dem Charakter der Wechselwirkungen auch die Topologie der Verknüpfung. In einer ersten Differenzierung [1–3] konnten die Verbindungen anhand ihrer Strukturparameter in Gruppen eingeteilt werden, in denen jeweils verschiedene Anteile ionischer bzw. kovalenter Bindung wirksam werden.

Bei unseren eigenen Untersuchungen haben wir uns zunächst auf die „echten“ PbFCl-Typen mit stark ionischen Wechselwirkungen der Atome beschränkt. Eine detaillierte Diskussion der Strukturparameter von Fluorid- und Oxidhalogeniden hat gezeigt, daß auch diese Gruppe nicht einheitlich ist und daß deutliche Unterschiede in den Anteilen nichtelektrostatischer Wechselwirkungen zu erkennen sind. Wir haben nun unsere Untersuchungen

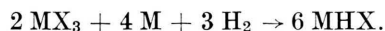
auch auf Hydridhalogenide ausgedehnt, wo nicht-ionische Bindungsanteile eine starke Auswirkung auf die Strukturgeometrie zeigen dürften. Es sollten außerdem durch neue Präparationen die Lücken in der Systematik dieser Verbindungsklasse geschlossen werden. Ehrlich und Mitarbeiter [7–9] berichten zwar bereits 1956 über die Darstellung der Erdalkalihydridhalogenide, analoge Verbindungen der zweiwertigen seltenen Erden sind aber unseres Wissens bis auf eine Ausnahme nicht bekannt [10].

Präparatives

Zur Präparation der Hydridhalogenide wurden zwei Verfahren mit unterschiedlichem Erfolg versucht, zum einen die Reaktion eines Dihydrides mit dem entsprechenden Dihalogenid nach der Gleichung



und zum anderen – soweit ein Trihalogenid existiert – eine direkte Symproportionierungsreaktion bei gleichzeitigem Angebot von Wasserstoff



Die Temperaturführung bei den Reaktionen richtete sich nach dem Schmelzpunkt des verwendeten Halogenids. Die Reaktionsmischung wurde jeweils mehrere Stunden lang deutlich oberhalb dieser Temperatur gehalten und dann einige Tage 100 bis 200 °C tiefer getempert. Versuche mit Sm und Tm wurden durchweg nach der zweiten Methode durchgeführt, da es bei diesen Systemen kein exakt de-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. P. Beck.
0340-5087/82/0500-0574/\$ 01.00/0

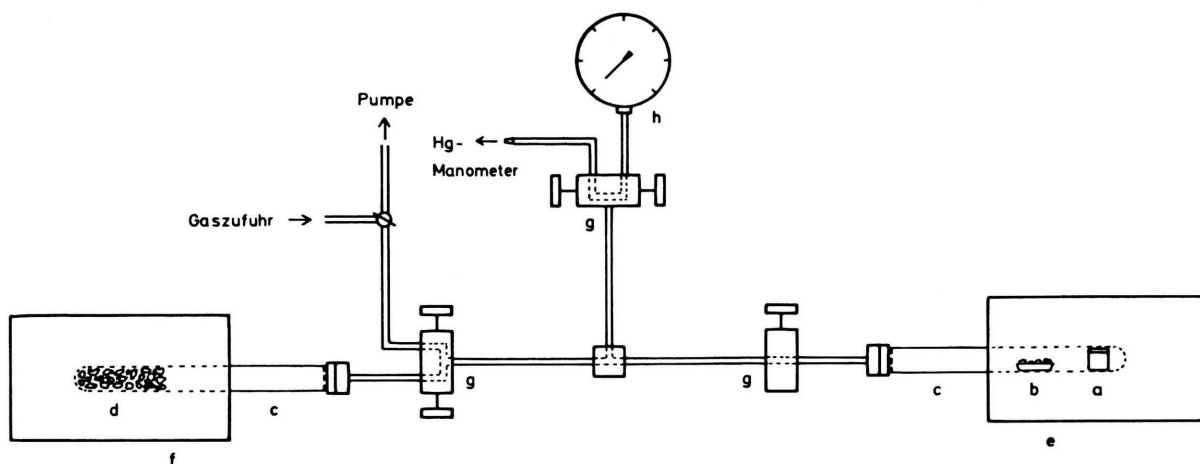


Abb. 1. Apparatur zur Darstellung von Seltenerdhydridhalogeniden unter erhöhtem Wasserstoffdruck: a Molybdäntiegel mit Reaktionsgemisch; b Porzellanschiffchen mit Ti-Schwamm als Getter; c Quarzrohr mit Metallflansch; d mit H_2 beladener Ti-Schwamm; e aufklappbarer Ofen; f verschiebbarer Röhrenofen; g Hochdruckventile; h Manometer zur Messung des H_2 -Druckes.

Tab. I. Beobachtete und berechnete d-Werte (in Å) und photometrierte Intensitäten der Hydridhalogenide von Eu und Yb.

EuHCl				EuHBr				EuHI			
<i>h k l</i>	<i>d_c</i>	<i>d_o</i>	I	<i>h k l</i>	<i>d_c</i>	<i>d_o</i>	I	<i>h k l</i>	<i>d_c</i>	<i>d_o</i>	I
0 0 1	6,928	6,94	11	0 0 1	7,214			0 0 1	8,197	8,21	6
1 0 1	3,509	3,508	98	1 0 1	3,625			0 0 2	4,099	4,094	78
0 0 2	3,464	3,466	100	0 0 2	3,608	3,611	80	1 0 1	3,804		
1 1 0	2,878	2,877	85	1 1 0	2,965	2,965	50	1 1 0	3,036	3,031	53
1 1 1	2,658			1 1 1	2,742			1 0 2	2,965	2,961	100
1 0 2	2,638	2,638	83	1 0 2	2,734	2,734	100	1 1 1	2,847		
0 0 3	2,309	2,308	8	0 0 3	2,405	2,400	15	0 0 3	2,732		
1 1 2	2,214	2,213	63	1 1 2	2,290	2,290	30	1 1 2	2,439	2,438	27
2 0 0	2,035	2,034	48	2 0 0	2,096	2,096	28	1 0 3	2,305	2,301	13
1 0 3	2,009	2,009	43	1 0 3	2,086	2,090	29	2 0 0	2,147	2,146	33
2 0 1	1,953			2 0 1	2,013			2 0 1	2,077		
1 1 3	1,801	1,804	37	1 1 3	1,868			0 0 4	2,049	2,048	25
2 1 1	1,761	1,759	61	2 1 1	1,815			1 1 3	2,031		
2 0 2	1,755	1,756	63	2 0 2	1,812	1,812	43	2 0 2	1,902	1,902	7
0 0 4	1,732			0 0 4	1,797			2 1 1	1,869		
2 1 2	1,611	1,612	43	2 1 2	1,664	1,663	77	1 0 4	1,849	1,849	56
1 0 4	1,594	1,594	65	1 0 4	1,656	1,657	75	2 1 2	1,739	1,738	55
2 0 3	1,527	1,527	10	2 0 3	1,580			1 1 4	1,699	1,699	17
YbHCl				YbHBr				YbHI			
<i>h k l</i>	<i>d_c</i>	<i>d_o</i>	I	<i>h k l</i>	<i>d_c</i>	<i>d_o</i>	I	<i>h k l</i>	<i>d_c</i>	<i>d_o</i>	I
0 0 1	6,800	6,78	22	0 0 1	7,564	7,57	21	0 0 1	8,755	8,77	52
0 0 2	3,401	3,400	100	0 0 2	3,782	3,781	74	0 0 2	4,378	4,377	99
1 0 1	3,353	3,352	72	1 0 1	3,474	3,476	26	1 0 1	3,655		
1 1 0	2,726	2,726	55	1 1 0	2,765	2,765	90	1 0 2	2,962	2,962	100
1 0 2	2,550	2,550	69	1 0 2	2,719	2,719	100	0 0 3	2,919		
1 1 1	2,530			1 1 1	2,599	2,599	5	1 1 0	2,844	2,844	43
0 0 3	2,267	2,267	38	0 0 3	2,522	2,522	18	1 1 1	2,705		
1 1 2	2,127	2,128	50	1 1 2	2,233	2,232	44	1 1 2	2,385	2,385	22
1 0 3	1,954	1,955	42	1 0 3	2,119	2,120	5	1 0 3	2,362	2,362	32
2 0 0	1,927	1,928	35	2 0 0	1,956	1,955	41	0 0 4	2,189	2,189	75
2 0 1	1,854			2 0 1	1,893	1,892	19	1 1 3	2,037		
1 1 3	1,743	1,743	26	0 0 4	1,891			2 0 0	2,011	2,011	31
0 0 4	1,700	1,700	20	1 1 3	1,863	1,863	20	2 0 1	1,960		
2 0 2	1,677	1,678	49	2 0 2	1,737	1,737	30	1 0 4	1,923	1,922	91
2 1 1	1,671	1,669	49	2 1 1	1,704	1,703	77	2 0 2	1,827	1,828	11
1 0 4	1,556	1,556	73	1 0 4	1,703			2 1 1	1,762		
2 1 2	1,537	1,537	47	2 1 2	1,588	1,588	68	0 0 5	1,751	1,751	44
2 0 3	1,468	1,468	20	1 1 4	1,561	1,561	20	1 1 4	1,735	1,735	43

finiertes Dihydrid gibt bzw. je nach Reaktionsführung Substanzen mit erheblicher Phasenbreite entstehen.

Zur Präparation wurde die in Abb. 1 schematisch dargestellte Apparatur verwendet, in der die Möglichkeit zu Synthesen unter einem erhöhten Druck von Reinstwasserstoff gegeben ist. Im Reaktionsraum selbst diente Ti-Schwamm als Getter für Verunreinigungen. Ein Wasserstoffdruck von 1–3 atm läßt sich trotz der Diffusionsverluste dadurch halten, daß in einem angeflanschten zweiten Reaktionsrohr eine größere Menge mit Wasserstoff beladenen Ti-Schwamms auf erhöhter Temperatur gehalten wird. Innerhalb gewisser Grenzen kann so durch Wahl der Temperatur ein variabler Gleichgewichtsdruck über dem TiH_x eingestellt werden.

In der Absicht, auch von diesen Substanzen genauere Parameter zu gewinnen, wurden die bereits von Ehrlich beschriebenen Erdalkaliverbindungen neu präpariert. Es zeigte sich, daß die Präparationen, bei denen wir von Halogenid und Metall ausgingen, hier wie auch bei den Seltenen Erden in Bezug auf die Vollständigkeit der Reaktion die besseren Ergebnisse lieferten. Es ist bisher aber schwer möglich gewesen, eine der Seltenerd-Verbindungen völlig frei von Verunreinigungen durch Ausgangs-

stoffe bzw. sauerstoffhaltige Verbindungen zu erhalten. Eine wesentliche Quelle für Verunreinigungen ist stets das Seltenerdmetall selbst, auf dessen Destillation wir bisher verzichtet haben.

Neben den Erdalkalihydridhalogeniden konnten wir so die Hydridchloride und -iodide von Eu und Yb und die Hydridbromide von Sm, Eu und Yb darstellen. Im Falle des Tm schlugen sämtliche Präparationsversuche fehl; hier entstanden stets nur das entsprechende Dihalogenid und Hydride mit unterschiedlicher Zusammensetzung.

Wegen der Oxidations- und auch Hydrolyse-Empfindlichkeit der Substanzen erfolgten alle Handhabungen der Synthese unter Schutzgas. Die Verbindungen wurden unter Argon in Lindemann-Kapillaren überführt und nach der Simon-Guinier-Technik [11] röntgenographisch charakterisiert. Die d-Werte und photometrierte Intensitäten der Eu- und Yb-Verbindungen sind in Tab. I zusammengefaßt. Eine Übersicht über die Gitterkonstanten aller Verbindungen bietet die Tab. II.

Diskussion

Die vielen Verbindungen des Formeltyps MX_Y , die mit gleicher Raumgruppe ($P4/nmm$) und ähnlichen Parameterwerten kristallisieren, lassen sich

	a [pm]	c [pm]	c/a	V $\times 10^{-6}$ [pm ³]	Literatur
CaHCl	384,4	683,7	1,779	101,0	diese Arbeit
	383,5(2)	683,3(6)	1,782	100,5	[7]
CaHBr	387,1	790,0	2,041	118,4	diese Arbeit
	384,2(4)	787,9(9)	2,051	116,3	[8]
CaHI	402,4	884,9	2,199	143,3	diese Arbeit
	405,5(2)	890,5(6)	2,196	146,4	[9]
SrHCl	410,5	696,1	1,696	117,3	diese Arbeit
	408,4(2)	693,3(4)	1,697	115,6	[7]
SrHBr	422,6	726,9	1,720	129,8	diese Arbeit
	423,7(2)	726,1(6)	1,714	130,3	[8]
SrHI	432,3	837,5	1,937	156,5	diese Arbeit
	435,3(2)	841,5(6)	1,933	159,4	[9]
BaHCl	439,4	723,8	1,647	139,7	diese Arbeit
	439,0(2)	717,3(5)	1,634	138,2	[7]
BaHBr	453,2	739,0	1,630	151,8	diese Arbeit
	454,6(2)	738,8(6)	1,625	152,7	[8]
BaHI	471,6	775,2	1,644	172,4	diese Arbeit
	480,8(1)	783,5(3)	1,629	181,1	[9]
EuHCl	407,0(2)	692,9(5)	1,702	114,8	diese Arbeit
	407,4(3)	689,6(4)	1,693	114,5	[10]
EuHBr	419,3(2)	721,5(3)	1,721	126,8	diese Arbeit
EuHI	429,4(2)	819,7(3)	1,909	151,1	diese Arbeit
YbHCl	385,5(2)	680,1(4)	1,764	101,1	diese Arbeit
YbHBr	391,1(1)	756,5(4)	1,934	115,7	diese Arbeit
YbHI	402,2(1)	875,6(3)	2,177	141,6	diese Arbeit
SmHBr	420,4(1)	721,0(3)	1,715	127,4	diese Arbeit

Tab. II. Die Kristalldaten der Hydridhalogenide (MH_X).

(Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen sind den letzten Ziffern zuzuordnen.)

in einer detaillierten Analyse in verschiedene „Zweige des Strukturtyps“ (PARTHÉ) einteilen, in denen jeweils unterschiedliche Bindungsmechanismen dominieren. In einer Auftragung der c/a -Verhältnisse gegen die Kationenparameter z_M setzen sich die Verbindungen mit ionischeren Wechselwirkungen (PbFCl-Typ) deutlich von denen des *anti*-Fe₂As-Typs ab, wo kovalente Bindungen ausgeprägter sind [1]. Nachdem nunmehr Strukturdaten für eine Fülle von Oxid-, Fluorid- und Hydridhalogeniden vorliegen, wird auch im Bereich des PbFCl-Typs selbst eine weitere Strukturierung sichtbar.

Die Effekte unterschiedlicher Ionengröße, die Verwandtschaft zu anderen Strukturtypen, aber auch der Einfluß von Ionizität und Kovalenz sind zu erkennen in einer Auftragung des c/a -Verhältnisses gegen das Zellvolumen [5]. In Abb. 2 ist eine solche Darstellung für die Hydridhalogenide gegeben. Hier interessiert insbesondere der Vergleich

mit den Fluoridhalogeniden, für die der Gang der entsprechenden Werte gestrichelt eingezeichnet ist. Gegenüber diesen ist der Punktesatz der Hydridhalogenide mehr oder weniger stark zu kleineren c/a -Verhältnissen bzw. Volumina verschoben, und zwar geht diese Verschiebung bei kleinerem Kation M und Anion X eher zu Lasten des Volumens, bei großem M und X (z.B. BaHI gegen BaFI) dagegen zu Lasten der c/a -Werte. Auffällig ist außerdem, daß diese Effekte bei den Seltenerdverbindungen größer sind als bei den Erdalkaliverbindungen. Wir führen dies darauf zurück, daß das Hydrid in den verschiedenen Verbindungen in unterschiedlichem Maße kovalent gebunden ist, wodurch es selbst, in geringerem Maße aber auch die anderen Ionen, ein jeweils anderes Volumen einnimmt. Mit der Änderung des Kovalenzgrades werden aber auch Bindungswinkel beeinflusst. Dies führt zu einer Deformation der gesamten Struktur und äußert sich bereits in der Zellmetrik.

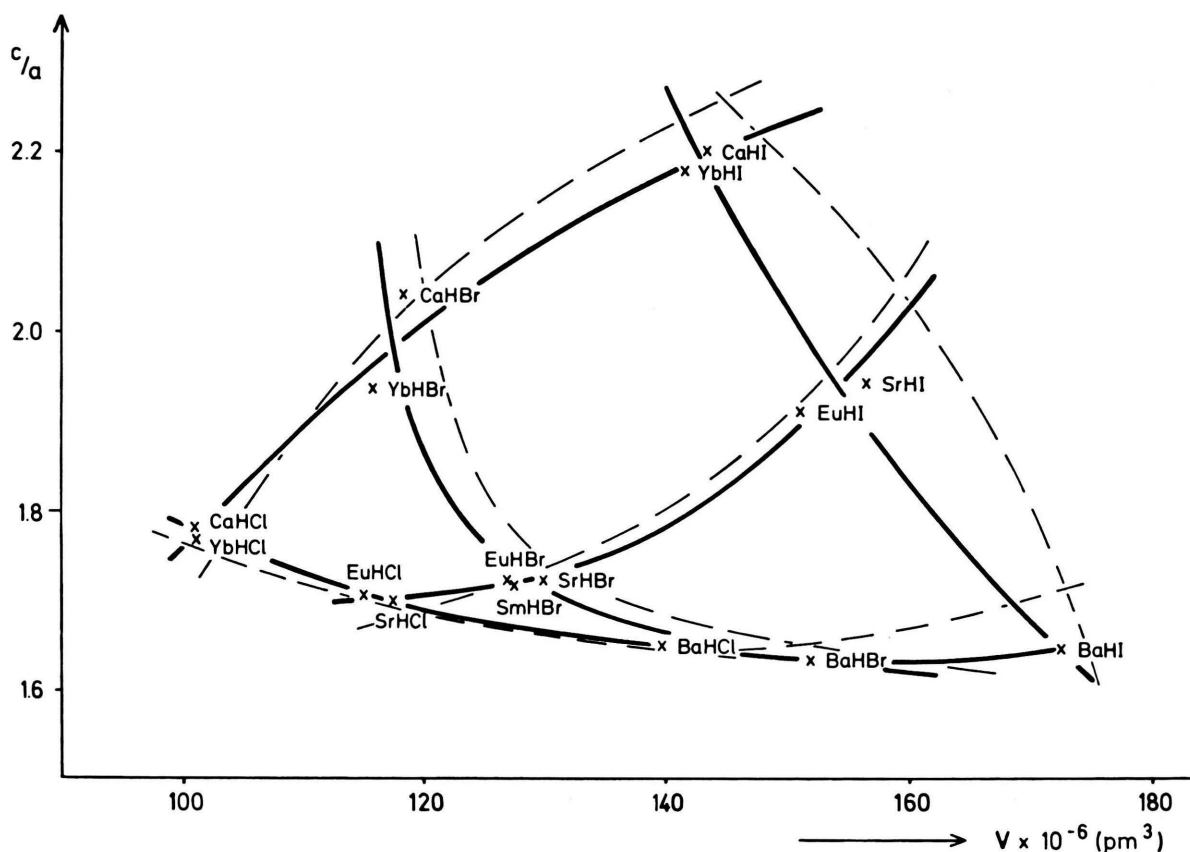


Abb. 2. Auftragung der c/a -Verhältnisse gegen die Zellvolumina für Seltenerd- und Erdalkalhydridhalogenide MHX (s. Text).

Shannon hat versucht, den Kovalenzgrad in Hydriden und den Einfluß auf den Raumbedarf bzw. Radius des Hydridions abzuschätzen durch den Vergleich von Bindungsabständen bzw. Zellvolumina mit den entsprechenden Werten formelgleicher bzw. isotyper Fluorverbindungen [12]. Das Verhältnis der Zellvolumina $R_v = V(M_m H_n) / V(M_m F_n)$ oder der Bindungsabstände nach $R_d = d(M-H)^3 / d(M-F)^3$ zeigt eine lineare Korrelation mit der Elektronegativitätsdifferenz $\Delta\chi$ von M und H. Ein entsprechender Vergleich von MFX- und MHX-Verbindungen ist in Abb. 3 gegeben. Danach kommt dem Hydrid-Ion

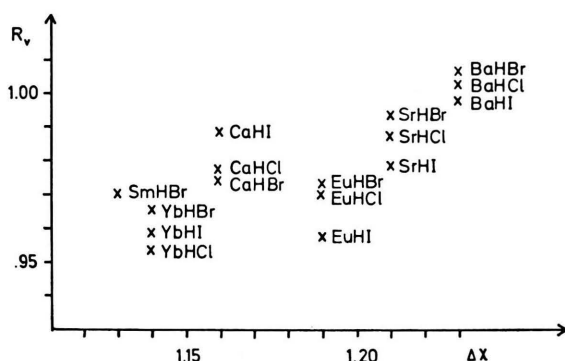


Abb. 3. Abhängigkeit der Verhältnisse der Zellvolumina R_v von der Elektronegativitätsdifferenz $\Delta\chi$ bei den isotypen Verbindungen MHX und MFX.

in den Ba-Verbindungen die höchste Ionizität und damit der größte Raumbedarf zu. Es wird durch das Ca-Ion wesentlich stärker polarisiert und erscheint daher kleiner. In Übereinstimmung damit läßt sich die a -Gitterkonstante erklären, die bei den Verbindungen mit kleinen Kationen besonders

klein ausfällt. Die Bindung innerhalb des M-H-M-Schichtpaketes bestimmt hier die Dimensionen, und dies führt zu einer erheblichen Kompression der größeren Anionen, die sich unter dem Zwang dieser Geometrie auf den Abstand der Gitterkonstanten a nähern müssen. Eine „Entspannung“ wird eher möglich, wenn die Kationen größer und die Wechselwirkungen in diesen Schichten ionischer werden, so daß z. B. beim BaHI a sogar größer ist als es nach der Summe zweier Iodid-Radien eigentlich nötig wäre.

Im Diagramm der Abb. 3 liegen die Seltenerdverbindungen bei kleineren R_v -Werten als die Erdalkaliverbindungen, oder – anders ausgedrückt – auf einer durch die Erdalkaliverbindungen definierten Geraden wären die R_v -Werte der Seltenerdverbindungen wesentlich niedrigeren Elektronegativitätsdifferenzen bzw. höheren Kovalenzen zuzuordnen, als dies aus tabellierten Werten zu berechnen ist.

Ähnliche Effekte können entsprechend innerhalb der Gruppe der Fluoridhalogenide beobachtet werden. In einem detaillierten Vergleich der Ortsparameter ist festzustellen, daß typische, durch steigende Kovalenzen hervorgerufene Deformationen der Koordinationspolyeder eindeutig mit dem Produkt von Kationen- bzw. Anionenpolarisierbarkeiten $\alpha_M \alpha_X$ korrelieren [6]. Auch aus IR-spektroskopischen Daten lassen sich kovalente Bindungsanteile bei den Fluoridhalogeniden feststellen [13].

Um den Einfluß von Ionizität und Kovalenz auf die Deformation der Koordinationspolyeder festzustellen, sind wir im Augenblick dabei, die Ortsparameter einer Reihe von Hydridhalogeniden mit Diffraktometerdaten zu verfeinern.

- [1] J. Flahaut, J. Solid State Chem. **9**, 124 (1974).
- [2] V. Johnson und W. Jeitschko, J. Solid State Chem. **6**, 306 (1973).
- [3] V. Johnson und W. Jeitschko, J. Solid State Chem. **11**, 161 (1974).
- [4] H. P. Beck, J. Solid State Chem. **17**, 275 (1976).
- [5] H. P. Beck, J. Solid State Chem. **23**, 213 (1978).
- [6] H. P. Beck, Z. Anorg. Allg. Chem. **451**, 73 (1979).
- [7] P. Ehrlich, B. Alt und L. Gentsch, Z. Anorg. Allg. Chem. **283**, 58 (1956).

- [8] P. Ehrlich und H. Görtz, Z. Anorg. Allg. Chem. **288**, 148 (1956).
- [9] P. Ehrlich und H. Kulke, Z. Anorg. Allg. Chem. **288**, 156 (1956).
- [10] B. Tanguy, M. Pezat, Chr. Fontenit und J. Portier, C. R. Acad. Sci. Paris **280**, 1019 (1975).
- [11] A. Simon, J. Appl. Crystallogr. **3**, 11 (1970).
- [12] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. **A 32**, 751 (1976).
- [13] H. Haeuseler, Phys. Chem. Minerals **7**, 135 (1981).