

Zur Bindungsfrage bei den Hydriden der seltenen Erden.

Von

K. Dialer.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 23. Okt. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 6. Nov. 1947.)

Die bisher in der Literatur vorhandenen Angaben über die Klassifizierung der Hydride der seltenen Erden zeigen ein ziemlich uneinheitliches Bild. So hat *G. F. Hüttig*¹ in seiner allgemeinen Systematik der festen Metall-Wasserstoffverbindungen als erster die Hydride der seltenen Erden unter die salzartigen Hydride mit Übergangscharakter eingereiht. *A. Sieverts* und *A. Gotta*² kamen auf Grund vergleichender Betrachtung von Dichte und Isothermenverlauf zur Anschauung, die Lanthaniden seien zur Klasse der halbmetallartigen Hydride zu rechnen. Aus raumchemischen Überlegungen heraus nahm dann *W. Biltz*³ gegen diese Auffassung Stellung. *G. Hägg*⁴ rechnete die Hydride der seltenen Erden wegen ihres metallartigen Aussehens und wegen gewisser Analogien mit den Boriden, Carbiden und Nitriden zu den metallartigen Verbindungen. In einer von *E. Pietsch*⁵ veröffentlichten Tabelle finden sich die Hydride der seltenen Erden ebenfalls unter den metallartigen. Schließlich zählt *J. Longinescu*⁶ sie wiederum zu den Verbindungen, in denen der Wasserstoff Anioncharakter hat.

Ein direkter experimenteller Nachweis für das Vorliegen einer polaren Bindung mit negativem Wasserstoff, wie er z. B. für das Lithiumhydrid durch Schmelzelektrolyse erbracht werden konnte, ist für die Hydride der seltenen Erden bis jetzt noch nicht gelungen. Ebenso konnte ein analytischer Entscheid — durch Aufschlänmen von Cer-Mischmetallhydrid

¹ Z. angew. Chem. **39**, 67 (1926).

² Z. anorg. Chem. **172**, 1 (1928).

³ Z. anorg. Chem. **174**, 42 (1928).

⁴ Z. physik. Chem. Abt. B **6**, 221 (1929).

⁵ Z. Elektrochem. **39**, 577 (1933).

⁶ Chem. Zbl. **34 II**, 1082.

in Wasser zum Nachweis von Metallkationen —, so wie ihn *E. Pietsch*⁵ bei seinen Untersuchungen an Metallverbindungen mit atomarem Wasserstoff treffen konnte, bei eigenen orientierenden Versuchen nicht herbeigeführt werden.

Ohne uns daher auf einen einseitigen Standpunkt festlegen zu wollen — die bei den Lanthaniden, speziell ihren Hydriden vorherrschenden Bindungsverhältnisse sind wohl als typischer Übergangsfall zwischen den einzelnen Bindungsarten zu werten —, wollen wir mit den folgenden vergleichenden Betrachtungen zeigen, daß das Bild einer mindestens teilweise polaren Bindung mit den bisherigen Ergebnissen durchaus verträglich ist.

Dazu betrachten wir zuerst einmal die Reaktionsenthalpien. Tab. 1 enthält eine Zusammenstellung von kalorimetrisch bestimmten Bildungswärmen bekannter fester Metallwasserstoffverbindungen. In Tab. 2 sind aus Gleichgewichtsdrucken berechnete Bildungswärmen verzeichnet. Wie die Tabellen zeigen, stehen die Hydride der seltenen Erden energetisch auf gleicher Stufe wie die zu den salzartigen Hydriden zählenden Wasserstoffverbindungen der Erdalkalimetalle. Deutlich davon abgesetzt liegen die wesentlich niedrigeren Werte für die typischen Vertreter der metallartigen Gruppe, wie z. B. das Palladium. Der gut ausgeprägte Sprung zwischen den beiden Klassen, sowohl was die molare Gasaufnahme-fähigkeit als auch die dabei auftretende Wärmetönung anlangt, erfolgt zwischen der vierten und fünften Nebengruppe des periodischen Systems. Die Lanthaniden nehmen insofern eine Übergangstellung ein, als zwar die ersten beiden Valenzen mit hoher Wärmetönung, d. h. also wahrscheinlich polar, betätigt werden, während der dritten Valenz wegen der Konzentrationsabhängigkeit ihrer Sorptionswärme⁷ ein mehr lösungsartiger Charakter zuzuschreiben ist. Wahrscheinlich kann das dritte, auf ein Atom entfallende H-Atom nur so im Gitter angeordnet werden, daß es dabei von den schon vorhandenen H-Atomen wesentlich beeinflußt wird. Mit steigender Konzentration, also Zunahme am dritten H, wird diese Beeinflussung (Lockerung der Bindung) immer größer werden und damit die Sorptionsenergie immer mehr abnehmen.

Den Grund für das unterschiedliche Verhalten des dritten Valenzelektrons hat man wohl darin zu suchen, daß es nicht wie die beiden anderen Elektronen der äußersten 6s-Schale, sondern der tieferen 5d-Schale angehört. Unter der Voraussetzung, daß an sich die Möglichkeit einer polaren Bindung bestünde, kann man dazu noch die weitergehende Annahme treffen, daß die geringe Elektronenaffinität des Wasserstoffs nicht mehr ausreicht, um das wesentlich fester gebundene 5d-Elektron vollständig aus seiner Schale zu lösen.

⁷ S. voranstehende Mitteilung.

Tabelle 1.

Metall	g-Atom Metall pro Mol H ₂	Sorptionswärme pro Mol H ₂ kcal	Autor
Li	2	43,2	<i>Moers</i> , Z. anorg. Chem. 113 , 179 (1920)
Na	2	33,2	<i>Forcrand</i> , C. R. Acad. Sci. Paris 140 , 990 (1905)
K	2	ca. 24	} <i>J. Sherman</i> , Physic. Rev. 11 , 93 (1932)
Rb	2	ca. 24	
Cs	2	ca. 24	
Ca	1	46,6	
Sr	1	42,2	} <i>Guntz und Benoit</i> , Ann. chim. phys. 20 , 5 (1923)
Ba	1	40,9	
La	2/2,8	40,1	
Ce	2/2,7	42,3	} <i>Sieverts und Gotta</i> , Z. anorg. Chem. 172 , 27 (1928)
Pr	2/2,8	39,5	
Ti	2/1,73	36,0	<i>Dieselben</i> , Z. anorg. Chem. 199 , 384 (1931)
Zr	2/1,92	40,5	<i>Dieselben</i> , Z. anorg. Chem. 187 , 155 (1930)
Ta	2/0,76	ca. 9	<i>Dieselben</i> , Z. anorg. Chem. 187 , 155 (1930)
Cr	7,2	3,8	<i>Dieselben</i> , Z. anorg. Chem. 172 , 27 (1928)
Ni		11,4	<i>Foresti</i> , Gazz. chim. ital. 53 , 487 (1923)
Pd	< 3	9,3	<i>Mond, Ramsay und Shields</i> , Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A 191 , 123 (1898)

Tabelle 2.

Metall	g-Atom Metall pro Mol H ₂	Sorptionswärme pro Mol H ₂ kcal	Autor
Li	2	44	<i>Hund und Moore jr.</i> , J. Amer. chem. Soc. 57 , 332 (1935)
Ag	2	17	<i>Pietsch</i> , Z. Elektrochem. 39 , 577 (1933)
Ca	1	41,0	<i>Remy-Genneté</i> , Thèse Paris 1933
Ce	1	41,4	Voranstehende Mitteilung
Ta	2/5	ca. 13	<i>Pietsch</i> , Z. Elektrochem. 39 , 577 (1933)
Pd	4	8,7	<i>Gillespie und Hall</i> , J. Amer. chem. Soc. 48 , 1218 (1926).

Was den Isothermenverlauf und seine Heranziehung als Einteilungsprinzip anlangt, so kann dazu gesagt werden, daß auch bei den sicher polaren Hydriden wie denen der Alkalimetalle, weitgehend ähnliche Verhältnisse wie bei den Lanthaniden vorliegen. Auch die Alkali- und Erdalkalihydride stellen nämlich keine invariablen Festphasen dar, sondern es kann ihnen der Wasserstoff weitgehend entzogen werden und man erhält dabei als Bodenkörper einheitliche homogene Stoffe, deren Zersetzungsdruck vom Molverhältnis im Bodenkörper und von der Temperatur abhängig ist.¹ Auch die Tatsache, daß der Sättigungswert mit steigender Sorptionstemperatur abnimmt, stimmt mit den bei den Alkali- und Erdalkalihydriden anzutreffenden Verhältnissen überein.

Als wesentliches Kriterium für das Vorliegen einer salzartigen Bindung sahen *A. Sieverts* und *A. Gotta*⁸ das Auftreten einer Gitterverengung an, wie sie die Hydride der ersten und zweiten Hauptgruppe des periodischen Systems aufweisen. Da die Reaktion der Lanthaniden mit dem Wasserstoff aber unter Gitteraufweitung vor sich geht, sahen sich die Autoren veranlaßt, diese der metallartigen Gruppe zuzuteilen. Dieses Argument, dem schon *W. Biltz*³ auf Grund einer raumchemischen Auswertung der Dichten nicht zustimmen konnte, erscheint auch aus den folgenden Überlegungen heraus nicht zwingend. In Tab. 3 sind die aus röntgenographischen Daten gewonnenen Atom- und Ionenradien für Vertreter der drei verschiedenen Gruppen des periodischen Systems zusammengestellt. In Spalte 3 und 4 sind unter Annahme kugelförmigen Wirkungsbereiches⁹ die entsprechenden Volumina berechnet. Spalte 5 enthält, als $\Delta V/n$ bezeichnet, denjenigen Raum, der pro Valenz frei wird, wenn ein Übergang vom neutralen zum ionisierten Metallatom erfolgt. In Spalte 6 ist das Volumen verzeichnet, das der negativ geladene Wasserstoff benötigt.

Tabelle 3.

Metall	1	2	3	4	5	6
	Atomradius in Å	Ionenradius in Å	Atomvolumen	Ionenvolumen	$\Delta V/n$	Daten für H^-
Na	1,86 ¹⁰	0,98 ¹⁰	26,9	3,9	23,0	$r_{H^-} = 1,27^{10}$
Rb	2,36 ¹⁰	1,49 ¹⁰	55,1	13,9	41,2	$r_{H^-} = 1,29^{12}$
Ca	2,21 ¹⁰	1,06 ¹⁰	45,2	5,0	20,1	$V_{H^-} = 8,58$ bzw.
Ce	1,69 ¹¹	1,18 ¹⁰	20,2	6,9	4,4	$= 8,96$

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, daß die Hydride der Alkali- und Erdalkalimetalle, bei denen das pro Valenz zur Verfügung stehende Volum $\Delta V/n$ wesentlich größer als das Volumen V_{H^-} des Wasserstoffanions ist, leicht unter Volumenverminderung entstehen können, während der bei der Ionisierung des Cers gewonnene Raum bei weitem nicht dazu ausreicht, den Volumbedarf des H-Anions zu decken.

In diesem Zusammenhang seien auch die Überlegungen von *G. Hägg*⁴ erwähnt. *Hägg* vertritt nämlich die Ansicht, daß die Übergangselemente mit den Elementen der ersten Horizontalreihe wegen deren kleinen Atomradien ($< 1 \text{ Å}$) metallartige Bindungen eingingen. Als Ausnahme

⁸ Z. anorg. Chem. **172**, 27 (1928).

⁹ Von Deformationserscheinungen und Packungseinflüssen sehen wir in erster Näherung ab.

¹⁰ *V. M. Goldschmidt*, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. VII (1926).

¹¹ *M. L. Huggins*, Physic. Rev. **28**, 1086 (1926).

¹² *H. Bethe*, Z. Physik **57**, 815 (1929).

wird der Sauerstoff angeführt, der zwar auch einen Atomradius kleiner als 1 Å besitzt, der aber dennoch mit seinem größeren Ionenradius (1,3 Å) polare Bindungen mit den Übergangsmetallen eingeht. Die gleiche Ausnahmestellung kann nun aber auch für den Wasserstoff gefordert werden, da dessen Ionenradius ebenfalls größer als 1 Å, nämlich 1,27 Å ist.

Was das zweite von *Hägg* für seine Einteilung vorgebrachte Argument, nämlich das metallartige Aussehen, betrifft, so ist dazu einmal zu sagen, daß Metallglanz ein, wie der Autor selbst feststellt, nicht unbedingt zuverlässiges Kriterium für das Vorliegen einer metallischen Phase darstellt. Außerdem ist das Aussehen der von uns hergestellten Cer-Mischmetallhydride eher stumpf-schwarz als metallisch-glänzend zu nennen.

Schließlich sei noch erwähnt, daß auch von der gitterenergetischen Seite her gegen die Annahme einer polaren Verbindung vom Typ MeH_2 wohl keine Bedenken vorliegen dürften. In Tab. 4, Spalte 2, sind die aus einem *Born*-¹³*Haberschen*¹⁴ Kreisprozeß zu erwartenden Gitterenergien verzeichnet; Spalte 3 enthält die in Anlehnung an *J. Kasarnowsky*¹⁵ mit Hilfe der *Bornschen* Formel berechneten Gitterenergien. Wenn auch die Unsicherheit der letzteren Werte immerhin nicht unerheblich ist (zirka $\pm 15\%$), so dürfte doch aus der Tabelle hervorgehen, daß zwar die binären Wasserstoffverbindungen der seltenen Erden wahrscheinlich instabil sind, daß aber bei den Wasserstoffverbindungen vom Typ MeH_2 trotz der geringen Elektronenaffinität des Wasserstoffs die zu erwartenden Gitterenergien vollkommen ausreichen, um den Energiebedarf zur Ionisierung des Metalles und zur Dissoziation des Wasserstoffs (die Bildungs- und Sublimationsenergien fallen daneben wenig ins Gewicht) zu decken.

Tabelle 4.

Verbindung	Gitterenergie	
	aus Kreisprozeß berechnet	aus Moldichten berechnet
LaH ¹⁶	219	190
LaH ₂	530	610

Zusammenfassung.

Im Anschluß an die Arbeit über das System Cer Mischmetall-Wasserstoff wird gezeigt, daß die Annahme einer mindestens teilweise *polaren* Bindung bei den Hydriden der seltenen Erden mit den bisherigen Untersuchungsergebnissen verträglich ist. Das unterschiedliche Verhalten bei der Betätigung der dritten Valenz wird durch die Zugehörigkeit der Valenzelektronen zu verschiedenen Schalen erklärt, wobei einer Beeinflussung durch die bereits vorhandenen Wasserstoffatome eine zusätzliche Rolle zugeschrieben wird.

¹³ *M. Born*, Verhandl. d. Deutsch. physik. Ges. **21**, 13, 679 (1919).

¹⁴ *F. Haber*, Ebenda, S. 750 (zur Vereinfachung wurde, wie üblich, nur die Änderung der Gesamtenergie betrachtet).

¹⁵ *Z. Physik* **38**, 12 (1926).

¹⁶ Da für Ce keine vollständige Angaben über Ionisierungsenergien vorliegen, mußte La als Beispiel gewählt werden.