

La₂C₃ und seine Reaktion mit Wasserstoff

Arndt Simon* und Thomas Gulden

Stuttgart, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Mai 2004

Professor Martin Jansen zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. La₂C₃ ist als homogene Phase mit einem Kohlenstoffgehalt von 56.2 bis 60.2% beschrieben worden. Mehrwöchiges Tempern bei 1150 K führt jedoch zur Separation in die Randphasen La₂C_{2.7} (*I*43*d*, *a* = 879.88(4) pm) und La₂C₃ (*a* = 881.80(5) pm), die scharfe Übergänge zur Supraleitung bei 5.6 K bzw. 13.2 K zeigen. Die Umsetzung von La₂C_{3-x} mit H₂ ergibt temperaturabhängig verschiedene Produkte. Bei 450 K entstehen röntgenamorphe Produkte der analytischen Zusammensetzung La₂C_{3-x}H_{1.5+x}.

La₂C₃ and its Reaction with Hydrogen

Abstract. La₂C₃ has been described as homogeneous phase with a carbon content between 56.2 and 60.2 %. However, annealing for several weeks at 1150 K leads to separation into La₂C_{2.7} (*I*43*d*, *a* = 879.88(4) pm) and La₂C₃ (*a* = 881.80(5) pm) which exhibit sharp transitions to superconductivity at 5.6 K and 13.2 K, respectively. The reaction of La₂C_{3-x} with H₂ leads to various products depending on temperature. At 450 K products with analytical compositions La₂C_{3-x}H_{1.5+x} are formed which are amorphous to x-rays. The product formed between 620 and 820 K is analysed as La₂CH₄

Ausgehend von La₂C₃ beobachtet man im Temperaturintervall von 620 bis 820 K ein analytisch als La₂CH₄ charakterisiertes Produkt mit stark verbreiterten Reflexen im Röntgendiagramm (*Fm*3̄*m*, *a* = 564.2(1) pm). Die Umsetzung bei 1000 bis 1100 K ergibt La₂C₂H₂ (*C2/m*, *a* = 720.6(8), *b* = 393.2(2), *c* = 673.9(4) pm, β = 94.66(5) °), für dessen Struktur ein Vorschlag aus der metrischen Ähnlichkeit mit La₂C₂O₂ entwickelt wird.

and exhibits an x-ray diagram with strongly broadened reflections (*Fm*3̄*m*, *a* = 564.2(1) pm). The reaction between 1000 and 1100 K results in La₂C₂H₂ (*C2/m*, *a* = 720.6(8), *b* = 393.2(2), *c* = 673.9(4) pm, β = 94.66(5) °), for which a structure is suggested on the basis of the metric similarity with La₂C₂O₂.

Keywords: Lanthanum carbide; Carbide hydride; Crystal structure; Phase separation; Superconductivity; Paracrystal; Anti-glass

1 Einleitung

Die Carbide der Seltenerdmetalle wurden nicht zuletzt wegen Ihrer Supraleitung vielfach untersucht [1–3]. In jüngster Zeit hat die hohe Sprungtemperatur von 18 K von unter Druck synthetisiertem Y₂C₃ für Aufsehen gesorgt [4, 5]. Insbesondere das System La-C ist gut bekannt. Das in Abbildung 1 gezeigte Diagramm [6] gibt den Stand der gegenwärtigen Kenntnisse über die Phasenverhältnisse bei den Carbiden des Lanthans wieder, die mit nur geringen Variationen auch für die frühen Lanthanoide La-Eu gelten. Danach existieren nur zwei Verbindungstypen, LaC₂ und La₂C₃, die bei Raumtemperatur im CaC₂- bzw. Pu₂C₃-Typ vorliegen. Für La₂C₃ wird eine Phasenbreite angegeben, die von 56.2 bis 60.2 Atom-% Kohlenstoff reicht und mit einer geringen Änderung der kubischen Gitterkonstante von 880.3 bis 881.8 pm einhergeht [7]. Deutlicher ist die Phasen-

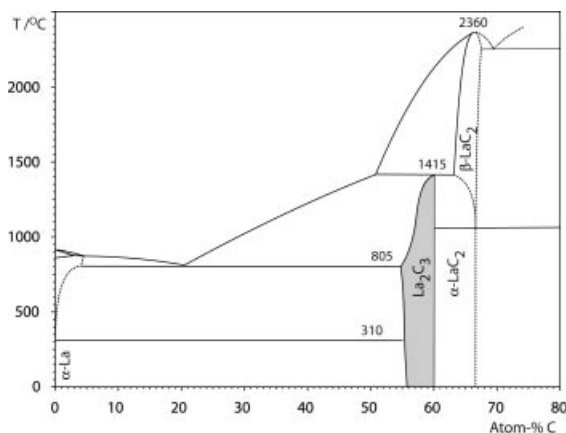


Abb. 1 La-C-Phasendiagramm nach [6] mit den für die vorliegende Arbeit relevanten Angaben.

breite in der Variation des Übergangs zur Supraleitung mit Sprungtemperaturen zwischen 6 und 11 K erkennbar [8].

Im folgenden beschreiben wir unsere Untersuchungen zur eingehenderen Charakterisierung von La₂C₃ sowie die Ergebnisse der Reaktion von La₂C₃ mit Wasserstoff. Die mit dem Ziel einer Veränderung der Ladungsträger-Konzentration vorgenommenen Hydrierungsreaktionen führen

* Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Arndt Simon
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstr. 1
70569 Stuttgart
Tel.: +49(0)711 689 1640
Fax: +49(0)711 689 1642
e-mail: A.Simon@fkf.mpg.de

zu einer überraschenden Amorphisierung des La_2C_3 bereits bei sehr niedriger Temperatur, gefolgt von der Bildung neuer kristalliner Carbide bei höheren Temperaturen.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 La_2C_3

Homogenitätsgebiet/Phasenseparation

Proben der Zusammensetzungen $\text{La}_2\text{C}_{3-x}$ ($-0.25 < x < 0,5$) werden durch Verschmelzen der Elemente im Lichtbogen dargestellt. Sie enthalten neben La_2C_3 wechselnde Mengen an $\alpha\text{-La}$ und LaC_2 , wie dies aufgrund der peritektischen Reaktion zu erwarten ist. Zudem sind die Röntgendiagramme des La_2C_3 -Anteils etwas diffus und zeigen damit, dass auch die La_2C_3 -Phase selbst inhomogen ist. Besonders deutlich äußert sich diese Inhomogenität im wenig reproduzierbaren und unscharfen Übergang zur Supraleitung, die zwischen 6 und 11 K einsetzt. Mehrwöchiges Glühen der Proben bei 1400 K – in Gegenwart von La genügen 1100 K – führt zur Homogenisierung. Für $0 < x < 0.33$ wird ausschließlich das Diagramm der La_2C_3 -Phase beobachtet, das mit dem auf der Basis der Daten von Atoji et al. [9] berechneten Diagramm sehr gut übereinstimmt. Für $x = 0$ und $x = 0.33$ sind die Diagramme scharf; die daraus berechneten Gitterkonstanten betragen 881.80(5) bzw. 879.88(4) pm. Im Gebiet dazwischen sind die Röntgendiagramme im Vergleich zu denen der Randphasen diffus, und bei großen Beugungswinkeln deutet sich eine in Abbildung 2 wiedergegebene Reflexaufspaltung an, die einem Zerfall in die beiden Randphasen entspricht. Die beschriebene Phasenbreite [6] weicht bei der Temperung offensichtlich einem Zweiphasengebiet, so dass das in Abbildung 1 wiedergegebene Phasendiagramm bezüglich La_2C_3 zu korrigieren ist. Die in Abbildung 3 gezeigten Magnetisierungsmessungen belegen eindeutig die Phasenseparation im Bereich $0 < x < 0.33$. In Proben mit $x = 0.33$, die im Vergleich mit dem messingfarbenen La_2C_3 einen Rotstich aufweisen, findet man einen scharfen Übergang zur Supraleitung bei $T_c = 5.6$ K, in Proben mit $x = 0$ dagegen bei 13.2 K. Im Zwischengebiet treten zwei diskrete Übergänge auf, die sich in den jeweiligen Stufen zu erkennen geben.

Elektronisches Verhalten

$\text{La}_2\text{C}_{3-x}$ -Proben zeigen einen charakteristischen Temperaturverlauf des Widerstands, der in Abbildung 4 für eine getemperte Probe mit $x = 0$ gezeigt ist. In der Zusammensetzung abweichende wie auch ungetemperte Proben unterscheiden sich lediglich in der Größe des Restwiderstands und im Restwiderstandsverhältnis, nicht jedoch in der Kurvenform, die einer Sättigung des Widerstands bei hohen Temperaturen entspricht. Dieser Kurvenverlauf wurde vielfach bei den klassischen "Hochtemperatursupraleitern" vom B1- und A15-Typ beobachtet und als Ausdruck starker Elektron-Phonon-Wechselwirkung bei hoher Zustandsdichte am Fermineau [10], aber auch mit Elektron-Elek-

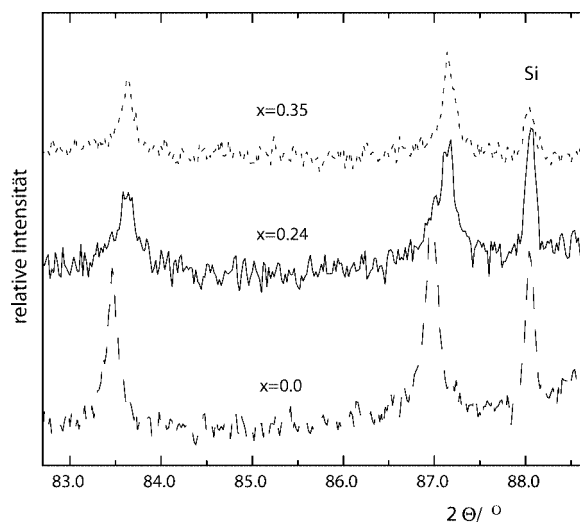


Abb. 2 Röntgendiffraktogramme ($\text{CuK}\alpha_1$) von getemperten $\text{La}_2\text{C}_{3-x}$ -Proben bei großen Beugungswinkeln. Die Probe mit $x = 0.24$ ist zweiphasig.

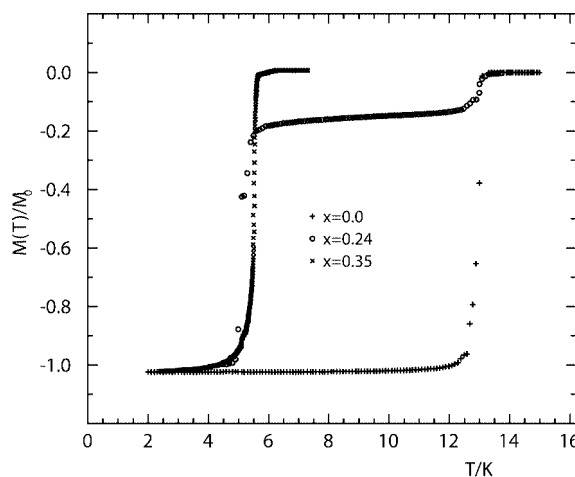


Abb. 3 Magnetisierungsmessungen bei 10 G an Nullfeld-gekühlten $\text{La}_2\text{C}_{3-x}$ -Proben. Für $x = 0.24$ werden zwei scharfe Sprungpunkte gefunden.

tron-Streuung [11] bzw. Streuung in ungeordneten Strukturen [12, 13] diskutiert. Dabei ist interessant, dass das Widerstandsverhalten in der gesamten Strukturfamilie der A15-Phasen wie auch bei den hier untersuchten $\text{La}_2\text{C}_{3-x}$ -Phasen auftritt, ohne allerdings mit der Größe der Sprungtemperatur zu korrelieren.

Photoelektronenspektren von La_2C_3 und $\text{La}_2\text{C}_{2.7}$ lassen geringe, jedoch signifikante Unterschiede erkennen. Aus XPS-Messungen ($\text{MgK}\alpha$) ergeben sich die in Tabelle 1 aufgeführten Bindungsenergien für die La-3d- und C-1s-Niveaus. Mit dem Kohlenstoffdefizit verschieben sich die Bindungsenergien für die Spin-Bahn-aufgespaltenen La-3d-Niveaus in Richtung der Werte für elementares La. Bei La befinden sich die leeren 4f-Zustände wenig oberhalb des Fermineaus, und durch das Loch im 3d-Niveau werden sie bis in den Bereich des Leitungsbandes abgesenkt. Die

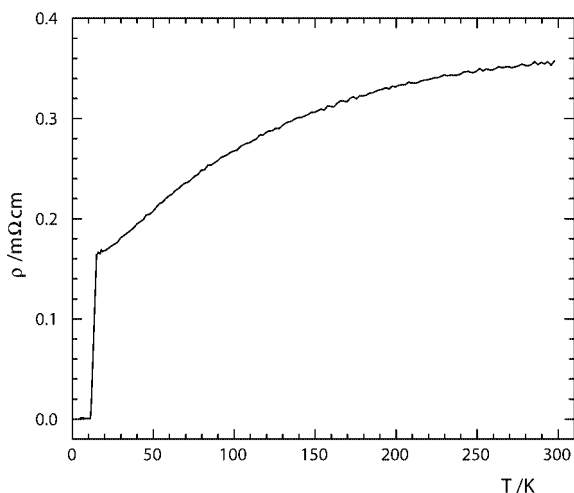


Abb. 4 Spezifischer Widerstand eines gesinterten Pulverpresslings aus La₂C₃.

Tabelle 1 Bindungsenergien für innere Schalen aus XPS-Messungen an La [14] und La-Carbiden

Niveau	La	La ₂ C _{2,7}	La ₂ C ₃	LaC ₂
La-3d _{3/2}	852	852.6(1)	853.6(1)	853.7(1)
La-5d _{5/2}	835	835.7(1)	836.3(1)	836.6(1)
C-1s		282.8(1)	282.9(1)	283.1(1)

Mischung mit den Leitungsbandzuständen ist jedoch gering, so dass neben dem 3d⁹4f⁰-Peak nur ein sehr schwacher 3d⁹4f¹-L-Satellitenpeak ("shake down") beobachtet wird [14, 15]. Bei den metallischen La-Carbiden treten die Satellitenpeaks (832 und 849 eV) mit gleichfalls sehr geringer Intensität auf, ganz im Gegensatz zu rein ionischen Verbindungen wie La₂O₃. Die Intensitäten dieser Satellitenpeaks wie auch des O-1s-Peaks geben Auskunft über die Reinheit der Probenoberfläche.

Eine Kontamination ist bei Messungen des Valenzbandbereiches mit UPS (He II) besonders kritisch, so dass nur durch Abfeilen im UHV frisch hergestellte Oberflächen verlässliche Spektren ergeben. Abbildung 5 zeigt die Spektren von La₂C₃ und La₂C_{2,7}, die auf die Intensität des La-5p-Peaks bei 18 eV normiert wurden. Die breite Struktur um 5 eV ist den C-2pσ- und C-2pπ-Zuständen zuzuordnen, in die La-5d-Zustände einmischen. Das Leitungsband resultiert nach Bandstrukturrechnungen für LaC₂ [16, 17] aus der Mischung von La-5d- und C₂-π*-Zuständen. Bemerkenswert ist die Erhöhung der Zustandsdichte in diesem Bereich bei erniedrigtem C-Gehalt, die unter Berücksichtigung der Wirkungsquerschnitte für die Photoelektronenemission mit He II-Strahlung [18] einer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration entspricht. Dennoch erniedrigt sich die Sprungtemperatur T_c, eine Erscheinung, die von supraleitenden Übergangsmetallverbindungen bekannt ist [19] und dort mit einer reduzierten Phononenanomalie gedeutet wird.

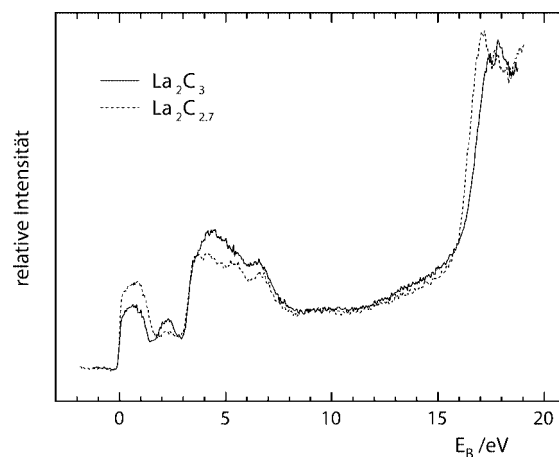


Abb. 5 HeII-Photoelektronenspektren von La₂C₃ und La₂C_{2,7}.

Kristallstruktur

Eine Segregation von La₂C_{3-x} in zwei Phasen mit unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt deutet auf eine Ordnung der Fehlstellen bei den Kohlenstoffatomen in der C-armen Phase hin, wie dies z.B. beim Tempern von V₈C₇ und V₆C₅ mit Defiziten der dort diskret vorliegenden C-Atome gefunden worden ist [20, 21]. Eine entsprechende Ausordnung der Fehlstellen in La₂C_{3-x} lässt sich allerdings bisher nicht nachweisen. Im Lichtbogen erschmolzene Proben La₂C_{3-x} (0.34 < x < 0.5) zeigen nach wochenlangem Tempern bei 1150 K ein Anwachsen der Korngröße in den Millimeterbereich. Das Wachstum wird nur in Gegenwart überschüssigen Lanthans beobachtet. Einkristalline Bruchstücke zeigen sehr scharfe Reflexe, und die gemessene Gitterkonstante a = 880.2(1) pm stimmt mit der aus Pulveraufnahmen für die C-arme Phase ermittelten gut überein.

Die Struktur lässt sich mit dem Modell von Atoji et al. in der Raumgruppe I $\bar{4}$ 3d bis zu einem R-Wert von 1.4% verfeinern und ergibt die Atomparameter für La (16c, x x x): x = 0.05215(1), U₁₁ = 74(2) pm²; C (24d, x 0 3/4): x = 0.0514(5), U₁₁ = 98(12), U₂₂ = 315(18), U₃₃ = 88(12) pm². Die Differenzfourieranalyse zeigt nur noch sehr geringe Restelektronendichte, und die verfeinerten Lageparameter sind innerhalb der Standardabweichungen identisch mit den von Atoji et al. für exakt stöchiometrisches La₂C₃ aus Neutronenbeugungsdaten bestimmten Werten [9]. Allerdings lassen sich die C-Atome nur mit auffallend anisotropen Auslenkungsparametern beschreiben, vgl. Abbildung 6. Die naheliegende Vermutung, dass diese Anisotropie auf Librationsschwingungen der C₂-Einheit im großen tetragonal bispheoidischen Koordinationspolyeder aus La-Atomen beruht, hält einer experimentellen Überprüfung nicht stand. Die Messung am gleichen Kristall bei 90 K zeigt eine Verstärkung der Anisotropie der Auslenkungsparameter für die C-Atome, da der Tensor mit dem größten Wert – im Gegensatz zu den anderen – nahezu temperaturunabhängig ist. Die genaue Analyse der Beugungsdaten ergibt in der Tat, dass die Auslöschungsbedingung für die d-Gleitspiegelebene durch Reflexe mit sehr geringer Intensität durchbro-

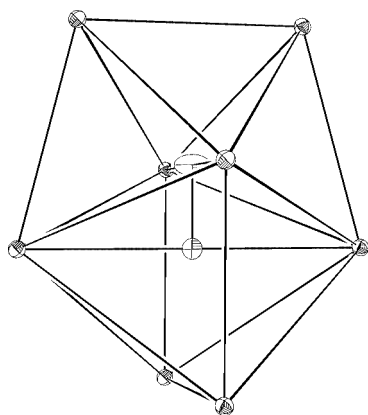


Abb. 6 Anisotropie der Auslenkungsparameter (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) für die C-Atome in $\text{La}_2\text{C}_{2.7}$; Darstellung der C_2 -Gruppe mit umgebenden La-Atomen.

chen ist. Die Unterschiede in den Intensitäten symmetriäquivalenter Reflexe lassen eine Deutung als $\lambda/2$ -Reflexe ausschließen, da die Beugungsintensitäten bei verdoppelten Indizes keine signifikanten Unterschiede ausweisen. Bislang fehlt jedoch ein Strukturmodell, das die sehr intensitätsschwachen Überstrukturreflexe berücksichtigt. Daher ist die gefundene C-C-Bindungslänge von 129.6 (9) pm zwar in Einklang mit dem Erwartungswert, kann jedoch nur bedingt als experimenteller Beleg für die Richtigkeit der Bindungsbeschreibung im Zintl-Klemm-Konzept herangezogen werden, zumal die Phase metallisch ist. Danach erwartet man für stöchiometrisches La_2C_3 gemäß $(\text{La}^{3+})_4(\text{C}_2^{4-})_3$ bei vollständiger Ladungsübertragung eine C-C-Doppelbindung, die durch Rückbindung aus besetzten $\text{C}_2\text{-}\pi^*$ -Orbitalen geringfügig verkürzt ist. Die Rückbindung ist die Ursache für die Elektronendelokalisierung und ist bei allen folgenden Beschreibungen mit ganzzahligen Ladungen der C_2 -Einheiten zu berücksichtigen. Für das Defizit an C-Atomen in der untersuchten Phase $\text{La}_2\text{C}_{2.7}$ gibt es verschiedene Deutungen. Es kann einerseits auf einem isoelektronischen Ersatz von C_2^{4-} - durch C^{4-} -Ionen beruhen. Andererseits kommen auch C-Leerstellen in Betracht, die durch Zunahme der Valenzelektronenzahl am La zur Verstärkung der La-La-Bindung bzw. über die Besetzung der $\text{C}_2\text{-}\pi^*$ -Orbitale zur Schwächung der C-C-Bindung führen. Die Ergebnisse der UPS-Messungen wie auch die nachfolgend beschriebene Reaktion mit Wasserstoff sprechen für das Vorliegen von C-Leerstellen.

2.2 Lanthancarbidhydride

Versuche mit den Carbidhalogeniden Ln_2CX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) haben gezeigt, dass sich die gemäß $(\text{Ln}^{3+})_2(\text{C}^{4-})(\text{X}^-)\text{e}^-$ vorhandenen metallzentrierten Überschusselektronen quantitativ mit Wasserstoff unter Bildung der Verbindungen Ln_2CXH "titrieren" lassen [22]. Andere metallreiche Verbindungen der Seltenerdmetalle wie LnI_2 [23–25] oder $\text{Ln}_2\text{X}_2\text{H}$ [26] zeigen das gleiche Verhalten.

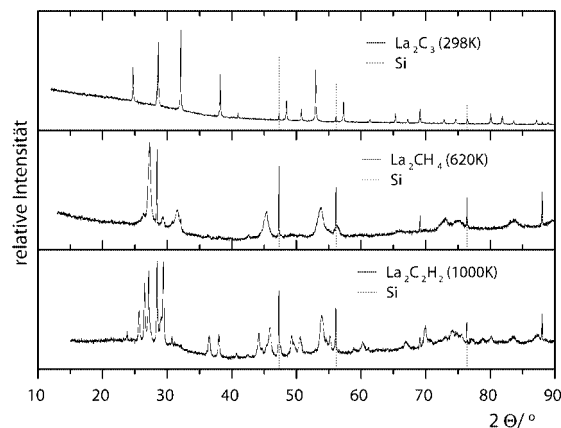
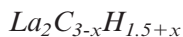


Abb. 7 Bei Raumtemperatur gemessene Pulverdiffraktogramme ($\text{CuK}\alpha_1$) von La_2C_3 und den durch Reaktion mit H_2 bei den angegebenen Temperaturen erhaltenen kristallinen Reaktionsprodukten (Si als Standard).

Versuche zur Hydrierung von LaC_2 bei Wasserstoffdrücken um 100 kPa im Temperaturbereich von 300 bis 1400 K ergeben nach unseren Versuchen trotz der naheliegenden Formulierung als $\text{La}^{3+}\text{C}_2^{2-}\text{e}^-$ keinerlei Anzeichen für eine Wasserstoffaufnahme. Die Gitterkonstanten bleiben unverändert, und im Produkt ist kein Wasserstoff analytisch nachweisbar. Offenbar besetzt das Überschusselektron einen durch kovalente Mischung mit leeren La-d-Zuständen erheblich stabilisierten $\text{C}_2\text{-}\pi^*$ -Zustand im Sinne einer Grenzformulierung als $\text{La}^{3+}\text{C}_2^{3-}$. La_2C_3 hat nach der Formulierung $(\text{La}^{3+})_4(\text{C}_2^{4-})_3$ keine metallzentrierten Überschusselektronen. Umso überraschender ist der Befund, dass die Verbindung unter sehr milden Bedingungen Wasserstoff aufnimmt. Die Reaktion erfolgt in Abhängigkeit von der Temperatur in mehreren Stufen. In Abbildung 7 sind die Röntgenogramme der kristallinen Produkte im Vergleich zum Ausgangsstoff La_2C_3 zusammengefasst.



Bereits bei Temperaturen um 450 K setzt die Reaktion von Wasserstoff ($5 < p_{\text{H}_2} < 100$ kPa) mit $\text{La}_2\text{C}_{3-x}$ ein. Nach anfänglich rascher Druckabnahme nähern sich in einem Temperaturintervall von $450 < T < 600$ K die Wasserstoffgehalte in den Proben asymptotisch den Endwerten, die von der Zusammensetzung des Eduktes, jedoch nicht von der Temperatur abhängen. Nach 10 h bei 600 K bzw. 24 h bei 450 K ist keine Druckveränderung mehr messbar. Am Ende der Reaktion sind die messingfarbenen Körner von $\text{La}_2\text{C}_{3-x}$ zu einem dunkelbraunen Pulver mit unter dem Mikroskop noch erkennbarem Metallglanz der Kristallite zerfallen. Aus der sehr geringen Änderung der Probenmasse wie auch der chemischen Analyse der Produkte ist die Wasserstoffaufnahme bei unverändertem La- bzw. C-Gehalt ersichtlich. Die aus Messungen der Gasdruckänderung und aus chemischen Analysen ermittelten H-Gehalte der Produkte ergeben übereinstimmende Werte, die nur in Abhän-

gigkeit vom ursprünglichen Kohlenstoffgehalt der Proben in einem engen Bereich variieren, wie die Daten in Tabelle 2A zeigen. Daraus ergeben sich die Zusammensetzungen La₂C_{3-x}H_{1.5+x} für die eingesetzten einphasigen Edukte La₂C₃ und La₂C_{2.7}. Die Proben sind nach der Beladung mit Wasserstoff röntgenamorph. Bei der Durchführung der Hydrierungsreaktion in einer Glaskapillare mit angeschmolzenem Wasserstoffreservoir und kontinuierlicher röntgenografischer Charakterisierung der Probe mit steigender Temperatur beobachtet man nahe 450 K das abrupte Amorphwerden. Das aus La₂C₃ hergestellte La₂C₃H_{1.5} lässt sich durch 12-stündiges Erhitzen bei 950 K im dynamischen Hochvakuum unter Rückbildung von kristallinem La₂C₃ dehydrieren, vgl. Tabelle 2B. Auch der scharfe Übergang zur Supraleitung bei 13.2 K tritt wieder auf, nachdem die Sprungtemperatur in der La₂C₃H_{1.5}-Probe auf 3 K zurückgegangen war.

Mit der so leicht erfolgenden Aufnahme von Wasserstoff ist die Frage nach dessen Bindung in La₂C₃H_{1.5} verknüpft. Der röntgenamorphe Charakter des Hydrierungsproduktes von La₂C₃ zeigt die erhebliche Fehlordnung an, die durch den Einbau von Wasserstoff entsteht. Hierfür liegen zwei Deutungen nahe. Zum einen kann es zur Bindung von H an die C₂⁴⁻-Anionen kommen, wobei die Unordnung auf einer inhomogenen Verteilung von C₂H_x^{(4-x)-}-Ionen mit wechselndem *x* beruht. Zum anderen kann der Wasserstoff als H⁻ unter gleichzeitiger Oxidation eines Teils der C₂⁴⁻- zu C₂²⁻-Ionen gebunden werden. Inelastische Neutronen-Streuexperimente in Verbindung mit Moleküldynamik-Simulationen sprechen für das zuletzt genannte Szenario [27], wobei den Rechnungen allerdings das Modell der kristallinen La₂C₃-Struktur zugrunde liegt, in der die H-Atome Tetraederlücken besetzen.

In der La₂C₃-Struktur befinden sich die La-Atome in der Wyckhoff-Position 16c. Die tetragonal bisphenoidisch von La umgebenen Lücken in 12a sind mit C₂-Einheiten gefüllt, und für die H-Atome stehen die (verzerrt) tetraedisch umgebenen Lücken in Position 12b zur Verfügung. Damit ergibt sich bei Besetzung aller Lücken zwanglos die beobachtete Zusammensetzung La₄(C₂)₃H₃, die jedoch voraussetzt, dass die Anordnung der La-Atome im Prinzip erhalten bleibt und lediglich durch die statistische Auffüllung mit C₂²⁻- und C₂⁴⁻-Ionen im Verhältnis 2:1 lokal so stark verzerrt wird, dass die "Aufrauhung" der Netzebenen zum Verschwinden der Bragg-Reflexe führt. Für die prinzipielle Erhaltung der La₂C₃-Struktur spricht die niedrige Temperatur, bei der die Amorphisierung von La₂C₃ durch Wasserstoff eintritt; eine grundlegende Rekonstruktion der Ausgangsstruktur mit langen Diffusionswegen der La- und C-Atome ist wenig wahrscheinlich. Damit ergibt sich ein interessanter Gegensatz zu Gläsern, in denen wohldefinierte Baueinheiten ohne langperiodische Ordnung miteinander verknüpft sind, wohingegen für La₂C₃H_{1.5} von einem langperiodisch geordneten Verknüpfungsmuster von untereinander verschiedenen Baugruppen auszugehen ist. Eine vergleichbare Fehlordnung beobachtete Trömel [28] in Oxoteluraten, die er als Antigläser beschrieb [29]. Da in diesen

Systemen die Koordinationspolyeder um den starken Streuer Te variieren, äußert sich die Fehlordnung lediglich in einer raschen Abnahme der Beugungsintensitäten mit zunehmendem Winkel und findet ihren Ausdruck in ungewöhnlich hohen Werten für die Auslenkungsparameter. In La₂C₃H_{1.5} bildet dagegen der starke Streuer La die fehlgeordneten Koordinationspolyeder mit der Konsequenz einer verschwindenden Bragg-Streuung. Untersuchungen der amorphen Phase mit Elektronenbeugung und hochauflösender Elektronenmikroskopie (HRTEM) lassen in der Tat ausgeprägte Texturen erkennen, die sich im Strahl jedoch rasch verändern, und unter Bildung von Zwischenphasen mit Überstruktur entsteht perfekt kristallisiertes La₂C₃. Über Details der Untersuchungen berichten wir an anderer Stelle [30].

La₂C₃/La₂C₃H_{1.5} bildet ein interessantes parakristallines System [31], in dem man sich zwischen den Extremwerten der Parameter für den kristallinen und den amorphen Zustand reversibel bewegen kann. Der vom Kohlenstoff-abhängende Wasserstoffgehalt in La₂C_{3-x}H_{1.5+x} spricht im Übrigen für das teilweise Fehlen von C₂-Einheiten im kohlenstoffarmen Edukt La₂C_{2.7} und die Auffüllung der Leerstellen durch zusätzliche H-Atome.

La₂CH₄

Bei der Hydrierung von La₂C₃ im Temperaturbereich 620 bis 820 K findet eine Reaktion statt, die sich von der bei niedrigerer Temperatur deutlich unterscheidet. Im abgeschlossenen System erfolgt eine langsame, nahezu lineare Druckabnahme, die zum Stillstand kommt, wenn der Anfangsdruck auf etwa ein Drittel abgesunken ist. Erst nach der Evakuierung des Probenraumes und neuerlicher Befüllung mit H₂ nimmt der Druck weiter ab. Je nach Temperatur wird nach 6 bis 12 Tagen Druckkonstanz erreicht. Erhöht man die Temperatur kurzzeitig auf über 900 K, so steigt der Druck überproportional zur thermischen Ausdehnung der Gasphase an, um nach Abkühlung wieder den ursprünglichen Wert anzunehmen. Die Ergebnisse repräsentativer Versuche sind in Tabelle 2C zusammengefasst.

Wie bereits die Inaktivierung der Gasphase mit fortschreitender Reaktion vermuten lässt, extrahiert H₂ Kohlenstoff aus dem vorgelegten La₂C₃ unter Bildung von Methan, welches nach Ausweis des Massenspektrums in der "verbrauchten" Gasphase in hoher Konzentration nachweisbar ist. Die Proben haben nach der Reaktion etwa 5% ihres Gewichts verloren, und die chemische Analyse liefert ungefähr die Zusammensetzung La₂CH₄. Ausgehend von La₂C₃ erhält man nach 10 Tagen bei einem Wasserstoffdruck von 100 kPa und 700 K ein Produkt dieser Zusammensetzung, dessen Bildung der Gleichung La₂C₃ + 6H₂ = La₂CH₄ + 2CH₄ entspricht.

La₂CH₄ liegt als schwarzes Pulver vor. An einer daraus gepressten Tablette wird ein elektrischer Widerstand von etwa 10 Ωcm gemessen. Die Messung des Verhaltens im Magnetfeld zeigt einen Übergang zur Supraleitung bei 2.3 K an. Der geringe Shielding-Anteil von 10% könnte darauf

hinweisen, dass nur ein Teil der Probe supraleitend ist, jedoch auch mit der Feinteiligkeit des Reaktionsproduktes zusammenhängen.

Das Röntgendiagramm von La_2CH_4 zeigt stark verbreiterte Linien, die sich mit einem kubisch flächenzentrierten Gitter und $a = 564.1(1)$ indizieren lassen. Die Gittermetrik ist nahezu identisch mit der von LaH_2 ($a = 5.667 \text{ \AA}$ [32]). Das binäre Hydrid unterscheidet sich jedoch von dem Carbhydrid dadurch, dass es bei Abkühlung unter Wasserstoff zu LaH_3 ($a = 5.604 \text{ \AA}$ [33]) reagiert, während La_2CH_4 keinen weiteren Wasserstoff aufnimmt. In LaH_x mit $x = 2$ sind alle Tetraederlücken der kubisch dichtesten La-Atomordnung mit H-Atomen besetzt. Im Bereich $2 \leq x \leq 3$ erfolgt eine statistische Füllung der Oktaederlücken, teilweise unter Ausbildung einer tetragonalen Struktur bei Raumtemperatur [34]. Auch in La_2CH_4 liegt eine partielle Besetzung der Oktaederlücken vor, wobei die Elektronenbilanz eine Auffüllung der Oktaederlücken durch einzelne C-Atome nicht erlaubt. In der Tat gibt eine schwache Raman-Mode bei 1650 cm^{-1} einen Hinweis auf das Vorliegen von C_2 -Einheiten in Übereinstimmung mit einer Beschreibung als $(\text{La}^{3+})_4(\text{C}_2^{4-}(\text{H}^-))_8$. Es bleibt zu prüfen, ob und in welchen Grenzen das C/H-Verhältnis variiert werden kann.

$\text{La}_2\text{C}_2\text{H}_2$

Bei der Hydrierung von La_2C_3 im offenen Mo-Schiffchen bei $p\text{H}_2 = 100 \text{ kPa}$ und $T > 1000 \text{ K}$ beobachtet man ein drittes Reaktionsprodukt. Das nach etwa 3 Tagen erhaltene schwarze Pulver hat nach der chemischen Analyse die ungefähre Zusammensetzung $\text{La}_2\text{C}_2\text{H}_2$, siehe Tabelle 2C. Bei Durchführung der Hydrierung oberhalb 1100 K treten im Röntgendiagramm Linien von LaHO und La_2O_3 auf. Daher wurde die Hydrierung im zugeschweißten Ta-Tiegel wiederholt, der für H_2 , nicht jedoch für CH_4 durchlässig ist. Das Röntgendiagramm des Produktes zeigt nur die Linien von $\text{La}_2\text{C}_2\text{H}_2$ und LaC_2 in einem abgeschätzten Mol-Verhältnis 1:2, in guter Übereinstimmung mit der durch chemische Analyse ermittelten Bruttozusammensetzung $\text{La}_2\text{C}_3\text{H}$. Das geringfügig entstandene CH_4 hat zu einer goldfarbenen passivierenden TaC_x -Schicht auf der Tiegelfwandung reagiert, so dass sich die abgelaufene Reaktion mit der Gleichung $2\text{La}_2\text{C}_3 + \text{H}_2 = \text{La}_2\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{LaC}_2$ beschreiben lässt.

Die Überprüfung der Strukturen von Verbindungen des gleichen Formeltyps führt zu $\text{La}_2\text{C}_2\text{O}_2$. Dessen Aufbau kann von der Struktur des A- La_2O_3 abgeleitet werden, indem ein Drittel der O-Atome in Schichten parallel (001) jeweils durch C_2 -Einheiten ersetzt werden [35]. Die Neigung der C_2 -Gruppen zu [001] bewirkt eine Symmetrierniedrigung nach $C2/m$. Ausgehend von den Gitterkonstanten des $\text{La}_2\text{C}_2\text{O}_2$ gelingt die Indizierung des $\text{La}_2\text{C}_2\text{H}_2$ -Diagramms. Die verfeinerten Gitterkonstanten, $a = 720.6(8)$, $b = 393.2(2)$, $c = 673.9(4) \text{ pm}$, $\beta = 94.66(5)^\circ$ unterscheiden sich jedoch zum Teil erheblich von denen des $\text{La}_2\text{C}_2\text{O}_2$ ($a = 706.9$, $b = 398.5$, $c = 731.0 \text{ pm}$, $\beta = 95.70^\circ$), und insbesondere die mit den Ortsparametern für $\text{La}_2\text{C}_2\text{O}_2$ berechneten

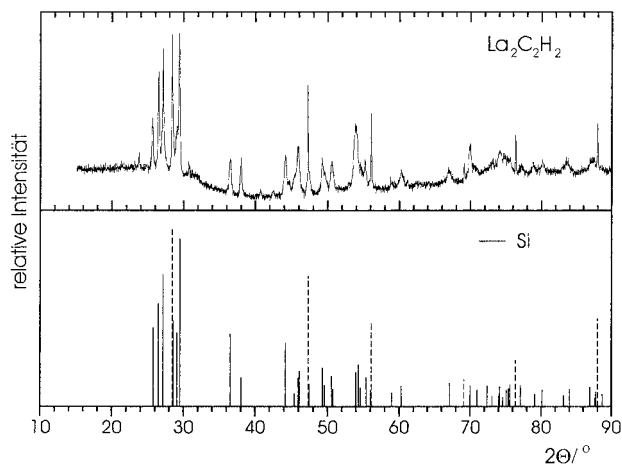


Abb. 8 Gemessenes Röntgendiffraktogramm von $\text{La}_2\text{C}_2\text{H}_2$ ($\text{CuK}\alpha_1$, Fremdreﬂexe u.a. bei 24° und 31°) im Vergleich mit berechnetem Strichdiagramm (Ortsparameter s. Text, vgl. Abb. 9).

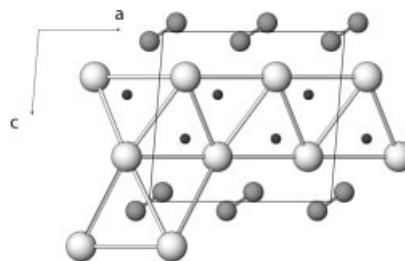


Abb. 9 Strukturmodell für $\text{La}_2\text{C}_2\text{H}_2$, vgl. Text. Die Atome La, C, H sind mit abnehmender Größe gezeichnet.

Intensitäten eines $\text{La}_2\text{C}_2\text{H}_2$ -Diagramms weichen gravierend von den beobachteten ab. Dagegen erzielt man eine rechte gute Übereinstimmung mit einem Strukturmodell, bei dem das La-H- gegenüber dem La-O-Schichtpaket an $x y \frac{1}{2}$ gespiegelt wird. Abbildung 8 zeigt die Gegenüberstellung von beobachtetem und für $\text{La}_2\text{C}_2\text{H}_2$ mit den folgenden Ortsparametern berechnetem Strichdiagramm: (RG $C2/m$) La in $0.645, 0, 0.265$; C in $0.930, 0, 0.055$; H in $0.670, 0, 0.630$. Die Qualität der Beugungsdaten erlaubt keine sinnvollen Verfeinerungsrechnungen für die Lageparameter, zumal der Streuanteil der La-Atome die Reflexintensitäten völlig dominiert. Die Position der La-Atome lässt sich anhand weniger Reflexe im trial- and error-Verfahren optimieren, wobei der unbeobachtete Reflex 200 in Abbildung 8 bei $2\theta = 24.78^\circ$ den x-Parameter in engen Grenzen festlegt, allerdings mit dem Problem einer zu geringen Intensität für 202 bei $2\theta = 38.10^\circ$ verbunden ist. Das in Abbildung 9 dargestellte Strukturmodell für $\text{La}_2\text{C}_2\text{H}_2$ entspricht jedoch in allen wesentlichen Details den gut untersuchten Strukturen von LaC_2 einerseits und LaH_2 andererseits. Die auf einen C-C-Abstand von 130 pm fixierte C_2 -Einheit ist wie in LaC_2 oktaedrisch umgeben und weist in Richtung von Spitze und Fuß des Oktaeders mit einem Abstand d (La-C) = 259 pm (LaC_2 : 263 pm). Die H-Atome befinden sich in Tetraederlücken und haben einen mittleren Abstand d (H-La) = 244 pm (LaH_2 : 242 pm).

Tabelle 2 Versuchsbedingungen bei der Hydrierung von La₂C_{3-x} und analytische Charakterisierungen der Produkte

A								
Edukt	<i>m</i> Edukt	<i>m</i> Produkt mg	Gasvolumen ml	Δp_{H_2} 10 ² Pa	<i>y</i> aus Δp_{H_2}	<i>x</i>	La ₂ C _x H _y <i>y</i> aus Analyse	Produkt
La ₂ C _{2,7}	668.2	670.5	170	283(10)	1.82(6)	2.69(5)	1.82(11)	La ₂ C _{3-x} H _{1.5+x}
La ₂ C ₃	466.0	466.3	170	170(10)	1.56(14)	2.98(6)	1.58(8)	
La ₂ C _{2,7}	702.9	706.2				–	1.92(5)	
La ₂ C ₃	693.7	702.3				–	1.54(7)	
La ₂ C ₃	555.9	530.1	220	687(10)	6.89(3)	0.935(5)	3.78(8)	La ₂ CH ₄
La ₂ C ₃	211.6	202.3	220	280(10)	7.37(10)	–	3.87(5)	
B								
			<i>T</i> /K	<i>a</i> /pm	<i>T_c</i> /K			
La ₂ C ₃				881.77(5)	13.2(5)		0.04(2)	La ₂ C ₃
La ₂ C ₃	699.2	703.2	450	amorph	3.0(5)		1.54(5)	La ₂ C ₃ H _{1,5}
La ₂ C ₃ H _{1,5}			950	881.82(5)	13.2(5)		0.05(3)	La ₂ C ₃
C								
			<i>T</i> /K	Dauer/h	Ta-Tiegel			
La ₂ C ₃	356.1	350.4	1070	70	–	2.12(7)	2.18(9)	La ₂ C ₂ H ₂
La ₂ C ₃	568.7	569.3	1070	70	+	2.89(10)	0.97(6)	La ₂ C ₂ H ₂ +2LaC ₂
La ₂ C ₃	637.0	636.6	1070	24	+	–	0.93(3)	

3 Experimentelle Angaben

Präparation

Von einem Lanthanstab (99,99%, Alfa Products) abgetrennte Stücke werden bei 1070 K hydriert, fein gepulvert und bei 1070 K, 10⁻⁵ torr dehydriert. Mit Graphitpulver (reinst, Aldrich Chemie, bei 1470 K, 10⁻⁵ torr ausgeheizt) zu Tabletten gepresst, werden die Ausgangsgemenge in einer miniaturisierten Lichtbogenapparatur [36] unter Argon mehrfach aufgeschmolzen. Als Kathode dient eine im Kugelschliff geführte Wolframelektrode, als Anode ein wassergekühlter Kupfertiegel, der die mehrfach gewendete Tablette/Schmelzperle aufnimmt. Ungetemperte Proben La₂C_{3-x} sind optisch inhomogen. Bronzefarbenes La₂C_{3-x} ist gut von goldfarbenem LaC₂ zu unterscheiden. Nach 4-wöchigem Tempern im Ta-Tiegel bei 1100 K (La₂C_{2,7}) bzw. 1400 K (La₂C₃) liegen homogene, im ersten Fall grobkristalline Proben vor. Die Handhabung der Edukte und Produkte erfolgt mit Schlenktechnik unter Argon (99,996%, Messer-Griesheim), mit Molekularsieb, 970 K heißem Ti-Schwamm, Oxisorb-Katalysator [37] gereinigt).

Die Reaktion mit Wasserstoff (99,999%, Messer-Griesheim) erfolgt in einer in [38] beschriebenen Apparatur wahlweise im Gasstrom bei Normaldruck oder im abgeschlossenen System (Bourdonvac A+C, Leyboldt).

Charakterisierung

Analysen: C-Analysen erfolgen durch Verbrennung im O₂-Strom (Mikroanalytisches Labor Pascher). H-Gehalte werden nach [39] ermittelt, wobei das entstehende H₂O nach Karl Fischer titriert wird (Coulometer KF 652, Metrohm).

Röntgenuntersuchungen: Reaktionsprodukte werden mit CuK α ₁-Strahlung und internem Si-Standard nach der modifizierten Gui-

nier-Technik [40] sowie auf einem Pulverdiffraktometer (STADI P, Stoe) charakterisiert. Die kontinuierliche Beobachtung der Reaktion mit Wasserstoff wird in einer mit Image Plate beschickten Guinier-Simon-Kamera [41] an einer Probenkapillare mit angesetztem Gasreservoir durchgeführt. Einkristallmessungen erfolgen mit einem CAD4-Diffraktometer (Nonius) mit AgK α -Strahlung (Absorptionskorrektur mit Ψ -Scans, Rechnungen mit SHELXL 93).

Magnetismus: Messungen der Feldverdrängung im supraleitenden Zustand werden in einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design) bei 10 G mit Kühlung im Feld (Meissner-Effekt) und Nullfeld (Shielding) durchgeführt.

Elektrisches Verhalten: Messungen der Leitfähigkeit werden nach *van der Pauw* [42] an gesinterten Tabletten mit vier Goldelektroden durchgeführt.

Ramanspektren werden an Pulverpresslingen (polierte Stempel) unter Ar mit einem Ar-Laser (457.8 nm, 20 mW, RCA-Photomultiplier) aufgenommen.

Photoelektronenspektren: Spektren werden in einem ESCA-Spektrometer (LHS-10, Leyboldt-Heraeus) bei Basisdrücken um 10⁻¹⁰ mbar mit MgK α -Strahlung (XPS, 1253.6 eV) sowie der Strahlung einer HeI- und HeII-Quelle (UPS, 21.2 und 40.8 eV) gemessen. Die Messungen erfolgen an getemperten Schmelzperlen, die im Schutzgasstrom in das Gerät eingeführt und ausgeheizt werden und deren Oberfläche unmittelbar vor der Messung im UHV mit einer Diamantfeile präpariert wird.

Herrn *Dr. J. Köhler* danken wir für wertvolle Diskussionen, Frau *C. Kamella* für Hilfen bei der Erstellung der Abbildungen.

Literatur

- [1] M. C. Krupka, A. L. Giorgi, N. H. Krikorian, E. G. Szklarz, *J. Less-Common Met.* **1969**, *17*, 91; *ibid.* **1969**, *17*, 121; *ibid.* **1969**, *19*, 113; *ibid.* **1970**, *22*, 131.

- [2] M. C. Krupka, A. L. Giorgi, E. G. Szklarz, *J. Less-Common Met.* **1973**, *30*, 217.
- [3] G. Adachi, N. Imanaka, Z. Fuzhong, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 15*, Eds. K. A. Gschneidner jr., L. Eyring, Elsevier, Amsterdam **1991**, 61.
- [4] G. Amano, S. Akutagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2004**, *73*, 530.
- [5] T. Nakane, T. Mochiku, H. Kito, M. Nagao, J. Itoh, H. Kumakura, Y. Takano, *Cond-mat.* **2003**/0311561.
- [6] K. A. Gschneidner, F. W. Calderwood, *Bull. Alloy Phase Diagr.* **1986**, *7*, 86.
- [7] F. H. Spedding, K. A. Gschneidner jr., A. H. Daane, *Trans. AIME* **1959**, *215*, 192.
- [8] A. L. Giorgi, E. G. Szklarz, M. C. Krupka, N. H. Krikorian, *J. Less-Common Met.* **1969**, *17*, 121.
- [9] M. Atoji, K. A. Gschneidner jr., A. H. Daane, R. E. Rundle, F. H. Spedding, *J. Amer. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1804.
- [10] G. W. Webb, Z. Fisk, J. J. Engelhardt, S. D. Bader, *Phys. Rev. B* **1977**, *15*, 2624.
- [11] V. A. Marchenko, *Sov. Phys. Solid State* **1973**, *15*, 1261.
- [12] P. J. Cote, L. V. Meisel, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 102.
- [13] L. R. Testardi, J. M. Poate, H. J. Levinstein, *Phys. Rev. B* **1977**, *15*, 2570.
- [14] S.-J. Oh, G.-H. Kim, G. A. Sawatzky, H. T. Jonkman, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 6145.
- [15] W. D. Schneider, B. Delley, E. Wuilloud, J. M. Immer, Y. Baer, *Phys. Rev. B* **1985**, *32*, 6819.
- [16] J. R. Long, J. F. Halet, R. Hoffmann, H. J. Meyer, J. Y. SAILLARD, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 839.
- [17] V. P. Zhukov, N. I. Medvedeva, D. L. Novikov, V. A. Gubanov, *Phys. Status Solidi* **1988**, *149b*, 175.
- [18] J. J. Yeh, I. Lindau, *Atomic data and nuclear data tables* **1985**, *32*.
- [19] B. M. Klein, D. A. Papaconstantopoulos, L. L. Boyer, *Phys. Rev. B* **1980**, *22*, 1946.
- [20] C. Froideveaux, D. Rossier, *J. Phys. Chem. Solids* **1967**, *28*, 1197.
- [21] J. D. Venables, D. Kahn, R. G. Lye, *Philos. Mag.* **1968**, *18*, 177.
- [22] M. Ruck, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *617*, 99.
- [23] H. Imoto, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 630.
- [24] C. Michaelis, Hj. Mattausch, H. Borrmann, A. Simon, J. K. Cockcroft, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *607*, 29.
- [25] M. Ryazanov, A. Simon, Hj. Mattausch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 104.
- [26] A. Simon, Hj. Mattausch, R. Eger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *550*, 50.
- [27] G. Auffermann, A. Simon, Th. Gulden, G. J. Kearley, A. Ivanov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 307.
- [28] H. G. Burckhardt, M. Trömel, *Acta Crystallogr.* **1983**, *C39*, 1323.
- [29] M. Trömel, *Z. Kristallogr.* **1988**, *183*, 15.
- [30] A. Simon, L. Kienle, V. Duppel, *unveröffentlicht*.
- [31] R. Hosemann, F. J. Balta-Calleja, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 91.
- [32] C. E. Holley, R. N. R. Mulford, F. H. Ellinger, W. C. Koehler, W. H. Zachariasen, *J. Phys. Chem.* **1955**, *59*, 1226.
- [33] E. J. Goon, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 2018.
- [34] T. J. Udovic, Q. Huang, J. J. Rush, *J. Solid State Chem.* **1996**, *122*, 151.
- [35] R. L. Seiver, H. A. Eick, *J. Less-Common Met.* **1976**, *44*, 1.
- [36] R. Pöttgen, Th. Gulden, A. Simon, *GIT Laborfachz.* **1999**, *2*, 133.
- [37] H. L. Krauss, H. Stack, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *366*, 4.
- [38] C. Michaelis, Hj. Mattausch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *610*, 23.
- [39] R. Eger, Hj. Mattausch, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 48.
- [40] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* **1970**, *3*, 11.
- [41] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* **1971**, *4*, 138.
- [42] L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rev.* **1958**, *13*, 1.