

## NdI<sub>2</sub>-II, eine metallisch leitende Hochdruckmodifikation?

NdI<sub>2</sub>, a Metallic High Pressure Modification?

H. P. BECK

Institut für anorganische Chemie  
der Universität Karlsruhe

(Z. Naturforsch. **31b**, 1548-1549 [1976];  
eingegangen am 6. September 1976)

Rare Earth Dihalides, Metallic Diiodides,  
High Pressure Modification

NdI<sub>2</sub>, which crystallizes in the SrBr<sub>2</sub>-type arrangement, has been transformed into a high pressure modification having the same MoSi<sub>2</sub>-type structure as the metallic diiodides of La, Ce and Pr.

CORBETT und Mitarbeiter<sup>1</sup> haben in sorgfältig ausgearbeiteten Phasendiagrammen Ln-LnI<sub>3</sub> die Existenz von Dijodiden der leichteren Seltenen Erden von La bis Nd nachgewiesen. Die physikalischen Eigenschaften der isotypen Dijodide von La, Ce und Pr weisen darauf hin, daß in diesen Verbindungen keine zweiwertigen Kationen vorliegen. Sie sollten vielmehr als M<sup>3+(e<sup>-</sup>)</sup>I<sub>2</sub> formuliert werden, denn sie sind gute elektrische Leiter<sup>2</sup>. Außerdem haben sie wesentlich höhere Schmelzpunkte<sup>3</sup> als die salzartigen Dijodide der Seltenen Erden, in deren Reihe NdI<sub>2</sub> der erste Vertreter ist.

Ausgehend von NdI<sub>3</sub>, das durch vorsichtige thermische Entwässerung des Hydrats im Hochvakuum dargestellt und durch zweimalige Sublimation im Hochvakuum gereinigt wurde, haben wir das Dijodid durch Symproportionierung mit Nd-Metall dargestellt. Hierzu wurde ein stöchiometrisches Gemenge von Nd und NdI<sub>3</sub> in Ta-Ampullen eingeschweißt und in evakuierten Quarzampullen bei 540 °C zur Reaktion gebracht. Nach 3 Tagen lag ein einheitliches Produkt vor, das nach röntgenographischer Kontrolle keinerlei Oxidjodid NdOI enthielt und das charakteristische Liniendiagramm des SrBr<sub>2</sub>-Typs zeigte. [Ergänzend zur älteren Typzuordnung durch CORBETT<sup>4</sup> liegen nunmehr aus Arbeiten von BÄRNIGHAUSEN<sup>5</sup> genaue Kristalldaten vor: NdI<sub>2</sub> kristallisiert im SrBr<sub>2</sub>-Typ, Raumgruppe P4/n, Z = 10, a = 12,573(3) Å, c = 7,658(2) Å]. So dargestelltes NdI<sub>2</sub> wurde in einer modifizierten belt-Apparatur in Bornitrid-Kapseln 1,5 Stdn. bei 40 Kb und 500 °C behandelt. Nach Abschrecken der Probe wurde der Druck langsam entlastet und das Produkt in einer SIMON-Guinier-Kamera<sup>6</sup> mit CuK $\alpha$ -Strahlung untersucht. Wegen der Hygroskopizität und

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. P. BECK,  
Institut für anorganische Chemie der Universität,  
Englerstraße 11, D-7500 Karlsruhe.

Oxidationsempfindlichkeit der Substanzen wurden alle Handhabungen der Synthese und der Hochdruckversuche unter Ar-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Die Hochdruck-Modifikation, die sich auf diese Weise quantitativ bildet und metastabil erhalten läßt, ist isotyp zu den metallisch leitenden Dijodiden der leichteren Seltenen Erden. WARKENTIN und BÄRNIGHAUSEN<sup>7</sup> haben kürzlich gezeigt, daß diese im MoSi<sub>2</sub>-Typ kristallisieren, einer typischen Legierungsstruktur, die die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen verständlich macht (Tab. I). In Tab. II sind die beobachteten und berechneten Linienlagen und Intensitäten gegenüber gestellt. Den Intensitätsrechnungen<sup>14</sup> liegt der für LaI<sub>2</sub> ermittelte z-Parameter von 0,365<sup>7</sup> zugrunde.

In diesem Strukturtyp variiert das c/a-Verhältnis sehr stark mit einer Schwankungsbreite von 2,2 bis über 4,0, wobei die Verbindungen sich im wesentlichen in zwei Gruppen mit c/a-Verhältnissen um 2,6 bzw. 3,6 einteilen lassen<sup>8</sup>. Von der ersten Gruppe, zu der das MoSi<sub>2</sub> selbst gehört, unterscheidet sich die zweite, für die Ti<sub>2</sub>Cu ein typischer Vertreter ist, durch die wesentlich niedrigeren Koordinationszahlen. Während im MoSi<sub>2</sub> über die würfelförmige

Tab. I. Die Kristalldaten der isotypen metallischen Seltenerdijodide.

	a [Å]	c [Å]	c/a	V [Å <sup>3</sup> ]	Lit.
LaI <sub>2</sub>	3,922(1)	13,97(1)	3,562	214,89	7
CeI <sub>2</sub>	3,888(1)	13,95(1)	3,588	210,88	7
PrI <sub>2</sub>	3,864(2)	13,94(1)	3,608	208,13	7
NdI <sub>2</sub> -II	3,843(1)	13,95(1)	3,630	206,02	diese Arbeit

Strukturtyp:

MoSi<sub>2</sub>, Raumgruppe I 4/mmm (Nr. 139), Z = 2,  
Metallatome in 2(a): (0,0,0),  
Jodatome in 4(c): (0,0, ± z).

Tab. II. Beobachtete und berechnete Linienlagen und Intensitäten von NdI<sub>2</sub>-II.

h k l	d <sub>obs</sub>	d <sub>calc</sub>	I <sub>obs</sub>	I <sub>calc</sub>
0 0 2	6,97	6,975	m-st	202
1 0 1	—	3,705	—	8
0 0 4	3,488	3,487	ss	32
1 0 3	2,962	2,962	sst	1000
1 1 0	2,717	2,717	st	494
1 1 2	2,530	2,532	s	65
0 0 6	2,322	2,325	s	55
1 0 5	2,257	2,258	m-st	240
1 1 4	2,141	2,143	ss	30
2 0 0	1,920	1,921	m-st	166
2 0 2	1,853	1,852	ss	24
1 0 7	1,767	1,769	m-s	13
1 1 6		1,766		89
0 0 8	1,744	1,744	m-s	50
2 1 1	—	1,706	—	1
2 0 4	1,680	1,683	ss	13
2 1 3	1,613	1,612	m-st	281

Koordination hinaus noch 2 Si-Atome der übernächsten Schichten zur Koordinationssphäre des Mo gezählt werden müssen, sind die entsprechenden Atome im Falle des  $\text{Ti}_2\text{Cu}$  wesentlich weiter entfernt. Die hier besprochenen Seltenerdijodide sind aufgrund ihrer  $c/a$ -Verhältnisse diesem letztgenannten Strukturtyp zuzuordnen. Es zeigt sich außerdem, daß bei ihnen eine lineare Beziehung zwischen  $c/a$  und dem Zellvolumen besteht. Hierbei fügt sich die abgeschreckte Hochdruckphase sehr gut in die Linearitätsbeziehung ein (Abb. 1).

Die Kation-Anion-Abstände in diesen Verbindungen<sup>7</sup> beweisen die Existenz dreiwertiger Kationen und rechtfertigen somit die Formulierung als  $\text{M}^{3+}(\text{e}^-)\text{I}_2$ . In diesem Strukturtyp liegen parallel  $a_1$  bzw.  $a_2$  recht kurze Kation-Kation-Abstände vor, wodurch eine gute Überlappung der d-Orbitale und eine stark anisotrope Leitfähigkeit möglich sind. Damit sich nun ein solches metallisches Dijodid bildet, sollte nach MEE und CORBETT<sup>9</sup> das zweiwertige Ion die Konfiguration  $(\text{Xe})4f^n 5d^1$  haben, damit das

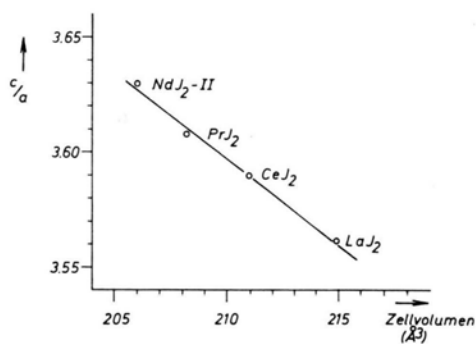


Abb. 1. Die Abhängigkeit des  $c/a$ -Verhältnisses vom Zellvolumen bei den metallischen Seltenerdijodiden.

überschüssige Elektron in ein Leitungsband mit hohem d-Charakter delokalisiert werden kann. Die Dijodide von Nd, Sm, Eu, Dy, Tm und Yb sind zunächst salzartig, weil das zusätzliche Elektron in der f-Schale „vergraben“ ist. Da aber Ausdehnung und Energie der Orbitale durch Druck relativ stark zu beeinflussen sind<sup>10</sup>, kann unter entsprechenden Bedingungen durch die Änderung des f-d-Abstandes auch für diese Elemente eine solche Konfiguration erzwungen werden.

Druckinduzierte Elektronenübergänge aus f-Orbitalen in ein 6s-5d-Leitfähigkeitsband sind bei den Seltenerdelementen selbst<sup>11</sup> und bei Seltenerdchalcogeniden<sup>12</sup> bereits beobachtet worden. Dabei kommt es ohne eine Änderung der Struktur zu Wechselwirkungen von 4f-Elektronen mit der vorgegebenen Bandstruktur des Gitters. Hier liegt dagegen ein Beispiel dafür vor, daß die Änderung der elektronischen und damit chemischen Eigenschaften des individuellen Kations unter entsprechenden Druckbedingungen zu einer rekonstruktiven Umwandlung in einen neuen Strukturtyp führt. Im Sinne dieser Betrachtungen existiert diese außergewöhnlich dichte Phase [ $D_x(\text{MoSi}_2\text{-Typ})$  6,42 g/cm<sup>3</sup>;  $D_x(\text{SrBr}_2\text{-Typ})$  5,46 g/cm<sup>3</sup>] mit ihren kurzen I-I-Abständen bei Normalbedingungen nur deshalb, weil ihre Rückumwandlung in den  $\text{SrBr}_2$ -Typ kinetisch stark gehemmt ist. Eine vollständige Rückumwandlung wird aber unter Normaldruck bei 300 °C bereits erreicht. Wie im Falle der Seltenerdchalcogenide<sup>13</sup> soll nun versucht werden, durch „Zulegierung“ dreiwertiger Seltenerd-Kationen den Existenzbereich dieses Strukturtyps auch für die Nd-Verbindung auf niedrigere Drücke auszudehnen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

<sup>1</sup> J. D. CORBETT, L. F. DRUDING, W. J. BURKHARD und C. B. LINDAHL, *Discussions Faraday Soc.* **32**, 79 [1962].

<sup>2</sup> J. D. CORBETT, R. A. SALLACH und D. A. LOKKEN, in *Advances in Chemistry Series*, Number 71, p. 56, 1967.

<sup>3</sup> D. BROWN, „Halides of the Lanthanides“, J. Wiley and Sons, New York 1968.

<sup>4</sup> L. F. DRUDING und J. D. CORBETT, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 2462 [1961].

<sup>5</sup> H. BÄRNIGHAUSEN und W. KUHN, unveröffentlichte Ergebnisse [1973].

<sup>6</sup> A. SIMON, *J. Appl. Cryst.* **3**, 11 [1970].

<sup>7</sup> E. WARKENTIN und H. BÄRNIGHAUSEN, *Proc. of the Third European Crystallographic Meeting*, Zürich 1976.

<sup>8</sup> M. V. NEVITT, in „Intermetallic Compounds“, Hrsg. J. H. WESTBROOK, J. Wiley and Sons, New York 1967.

<sup>9</sup> J. E. MEE und J. D. CORBETT, *Inorg. Chem.* **4**, 88 [1965].

<sup>10</sup> H. G. DRICKAMER und C. W. FRANK, „Electronic Transitions and the High Pressure Chemistry and Physics of Solids“, Chapman and Hall, London 1973.

<sup>11</sup> R. A. STAGER und H. G. DRICKAMER, *Phys. Rev.* **133**, 830 [1964].

<sup>12</sup> A. JAYARAMAN, N. NARAYANAMURTI, E. BUCHER und R. G. MAINES, *Phys. Rev. Letters* **25**, 368, 1430 [1970].

<sup>13</sup> A. JAYARAMAN, *Proc. 11th Rare Earth Research Conference*, p. 830 [1975].

<sup>14</sup> Die Rechnungen wurden auf der Univac 1108 des Rechenzentrums der Universität Karlsruhe mit dem Programm POWD5 von C. M. CLARK, D. K. SMITH und G. G. JOHNSON (Pennsylvania State University) durchgeführt.