

Komplexe Übergangsmetallhydride

Von Welf Bronger *

Professor Hans Georg von Schnering zum 60. Geburtstag gewidmet

Verbindungen mit diskreten Übergangsmetall-Wasserstoff-Baugruppen waren lange unbekannt. Erst die Synthese und die strukturelle Charakterisierung ternärer Metallhydride $A_xM_yH_z$ mit $A \triangleq$ Alkali- oder Erdalkalimetall und $M \triangleq$ Übergangsmetall führten zur Entdeckung anionischer $[MH_z]$ -Baugruppen. Strukturell verwandt sind sie mit entsprechenden Halogeniden und Oxiden; die dynamischen Eigenschaften des Wasserstoffliganden sind hingegen ungewöhnlich und die Ursache für zahlreiche Phasenumwandlungen. Die Übergänge von salzartigem bis zu metallischem Verhalten lassen interessante physikalische Eigenschaften erwarten, die auch anwendungstechnisch von Nutzen sein könnten.

1. Einleitung

Unsere Kenntnisse über Metall-Wasserstoff-Verbindungen sind relativ dürftig. Wesentlich hängt das wohl damit zusammen, daß ihre Darstellung – oft handelt es sich um instabile Verbindungen – sowie die Bestimmung ihrer Struktur und ihrer Eigenschaften aufwendiger und komplizierter sind als bei anderen Metall-Nichtmetall-Verbindungen. Dies erklärt, daß bereits die binären Hydride vieler Metalle nur unvollständig oder vage charakterisiert sind. Man denke im Bereich der Hauptgruppenmetalle an die Gallium- oder Indiumhydride oder an entsprechende Verbindungen mit den metallischen Elementen der folgenden Gruppen des Periodensystems. Auch bei den Übergangsmetallen sind noch viele Fragen offen, zum Beispiel: Gibt es Manganhydride, die als Verbindungen mit eigenen Strukturtypen auftreten? Welche Phasen existieren im System Chrom/Wasserstoff und vieles mehr. Trotz der lückenhaften Kenntnisse wurden die binären Metallhydride schon sehr bald in drei Gruppen eingeteilt: die salzartigen Hydride, die kovalenten Hydride und die metallischen Hydride. Typische Vertreter der ersten Gruppe sind die Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride. Die zweite Gruppe umfaßt die Hydride der Metalle und Halbmetalle der übrigen Hauptgruppen, und die dritte Gruppe die Übergangsmetallhydride. Die Grenzen zwischen diesen Gruppen sind fließend; Übergänge lassen sich aus der Stellung der Metalle im Periodensystem ableiten.

Erweitert man diese Systematik über die binären Metallhydride hinaus in den Bereich der ternären Hydride, so kann man unter den möglichen Kombinationen binärer Komponenten auch eine Gruppe von Hydriden erwarten, in denen das eine Metall (A) dem Bereich der salzartigen Hydride und das andere (M) dem Bereich der metallischen Hydride entstammt. Die allgemeine Zusammensetzung entspricht somit der Formel $A_xM_yH_z$. Die Eigenschaften dieser Hydride können von metallisch bis zu salzartig reichen. Wesentlich ist hierbei die Abfolge der Elektronegativität innerhalb der Gruppen der A-Metalle. Hydride, die als A-Komponente ein schweres Alkali- oder Erdalkalimetall enthalten, sollten sich demnach mehr salzartig verhalten, Lithium- oder Magnesiumverbindungen zum Beispiel dagegen mehr metallisch. Darüber hinaus lassen sich für diese Gruppe von Hydriden

Festkörperstrukturen voraussagen, in denen komplexe $[M_yH_z]$ -Baugruppen auftreten, die durch Aufnahme der Valenzelektronen von den x A-Atomen als $[M_yH_z]^{n-}$ -Anionen stabilisiert werden, wobei n für die Alkalimetallverbindungen eins und für die der Erdalkalimetalle zwei ist.

In diesem Beitrag wird über solche komplexen Hydride des Typs $A_xM_yH_z$ berichtet und versucht, anhand der bisherigen Ergebnisse Erwartetes und Überraschendes zu einem ersten Bild zusammenzufassen. Dieses Bild sollte man dann auch in einem erweiterten Zusammenhang sehen, erlebt doch die Molekülchemie von Metallhydridkomplexen gerade in jüngster Zeit einen bedeutenden Aufschwung. Die daraus bereits gewonnenen sowie die kommenden Erkenntnisse werden getrennte Betrachtungsweisen zusammenführen, denn Molekül- und Festkörperchemie haben auch hier die gleichen Wurzeln^[1].

2. Wege zur Synthese und Strukturbestimmung

Zur Synthese der ternären Hydride $A_xM_yH_z$ wurden sowohl Molekülreaktionen in Lösung als auch Festkörperreaktionen in H_2 - oder Inertgasatmosphäre durchgeführt.

So wird berichtet, daß bei Umsetzungen von Alkylverbindungen wie $Zn(s-C_4H_9)_2$ mit KH oder $LiCu(CH_3)_2$ mit $LiAlH_4$ in geeigneten Lösungsmitteln Hydride wie K_2ZnH_4 ^[2] bzw. $LiCuH_2$ ^[2] entstehen. Allerdings liegen hier keine gesicherten Ergebnisse vor: Die Struktur der Verbindungen ist unbekannt und damit auch die Beantwortung der Frage, ob zur Stabilisierung Lösungsmittelmoleküle im Kristallgitter eingebaut werden. Bemerkenswert ist eine fast alchimistisch anmutende Reaktion, bei der Kaliumperhenat oder -pertechnetat mit elementarem Kalium in wäßrigen Ethylendiaminlösungen umgesetzt werden und man nach Aufarbeitung die Hydride K_2ReH_9 ^[3] bzw. K_2TcH_9 ^[4] erhält.

Bei Festkörperreaktionen geht man von intermetallischen Verbindungen aus, in die man den Wasserstoff im geeigneten Druck-Temperatur-Bereich direkt einbaut. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Umsetzung von Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydriden mit Übergangsmetallen in einer Wasserstoff- oder Inertgasatmosphäre. Mit diesen Methoden gelang vor allem in den letzten Jahren die Herstellung einer Reihe ternärer Hydride mit den Metallen der achten Nebengruppe. Beispiele dafür sind Mg_2NiH_4 ^[5], das durch eine Umsetzung von Mg_2Ni mit H_2 erhalten wurde, und

[*] Prof. Dr. W. Bronger
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, W-5100 Aachen

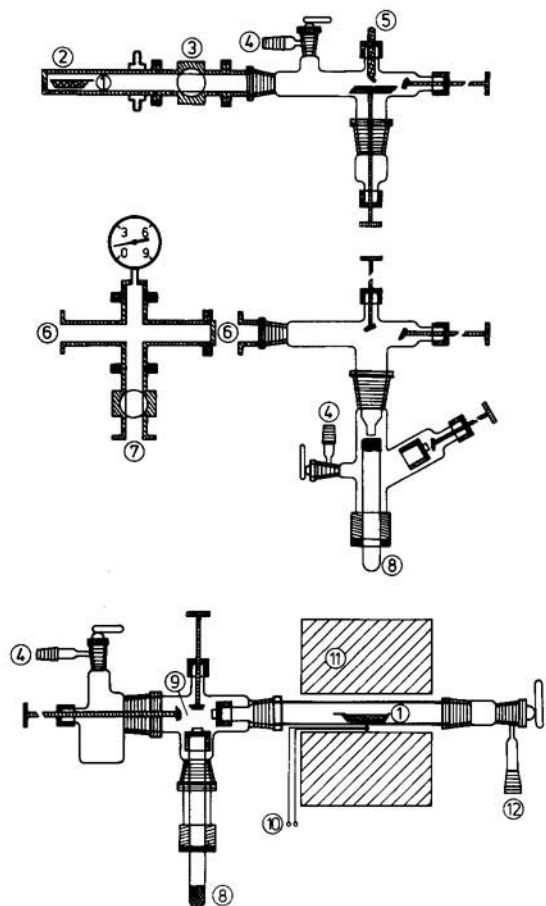


Abb. 1. Versuchsapparaturen zur Synthese binärer und ternärer Metallhydride. In den beiden oberen Bildern sind Apparaturen zur Darstellung binärer Alkalimetallhydride skizziert, in dem unteren ist die Herstellung ternärer Hydride erläutert: ① Reaktionsschiffchen. ② Stahlautoklav mit Kühlmantel. ③ Kugelhahnventil mit Kleinflanschverbindung. ④ Anschluß für Vakuum/Argon/Wasserstoff. ⑤ Ampulle mit Alkalimetall. ⑥ Anschluß für den Stahlautoklaven mit Kugelhahnventil. ⑦ Anschluß für Vakuum/Wasserstoff. ⑧ Substanzrohr. ⑨ Umfüllkammer. ⑩ Thermoelement. ⑪ Reaktionsofen. ⑫ Anschluß für Manometer.

Na_2PtH_4 ^[6], das aus NaH und Pt in einer H_2 -Atmosphäre entsteht.

Ein Grund, warum über komplexe Metallhydride bisher so wenig Gesichertes bekannt wurde, ist ihre extreme Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit. Arbeitet man jedoch in abgeschlossenen Apparaturen, lassen sich die Schwierigkeiten bei der Synthese und bei der anschließenden Handhabung der Hydride bewältigen. Eine Apparatur, mit der alle Operationen über Manipulatoren von außen durchgeführt werden können, ist in Abbildung 1 skizziert.



Welf Bronger, geboren 1932 in Hamburg, studierte Chemie an den Universitäten Innsbruck und Münster und promovierte 1961 bei Wilhelm Klemm. Nach einer kurzen Industrietätigkeit bei der Degussa ging er als Assistent an die Universität Münster zurück, wo er sich 1966 habilitierte. 1969 nahm er einen Ruf auf den Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie an der Technischen Hochschule Aachen an. Schwerpunkte seiner Forschungstätigkeit sind Intermetallische Phasen, Metallchalcogenide und Metallhydride, wobei Struktur- und Magnetochemie im Mittelpunkt stehen.

Die Ermittlung der Kristallstrukturen von Metallhydriden wirft ein zentrales Problem auf: Wasserstofflagen in einem Metallatomverband sind röntgenographisch, wenn überhaupt, meist nur ungenau zu bestimmen. Die übliche Vorgehensweise über eine Vermessung von Einkristallen führt nur selten zum Erfolg, zumal die Züchtung von Kristallen bei Hydriden schwierig ist. Deshalb führt der Weg zu einer Strukturbestimmung im allgemeinen über eine Kombination von Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten an meist pulverförmigen Proben, wobei hochauflösende Verfahren mehr und mehr an Bedeutung gewinnen. Dies illustriert Abbildung 2, in der zwei Neutronenbeugungsdiagramme von Na_3RhD_6 ^[7] einander gegenübergestellt sind.

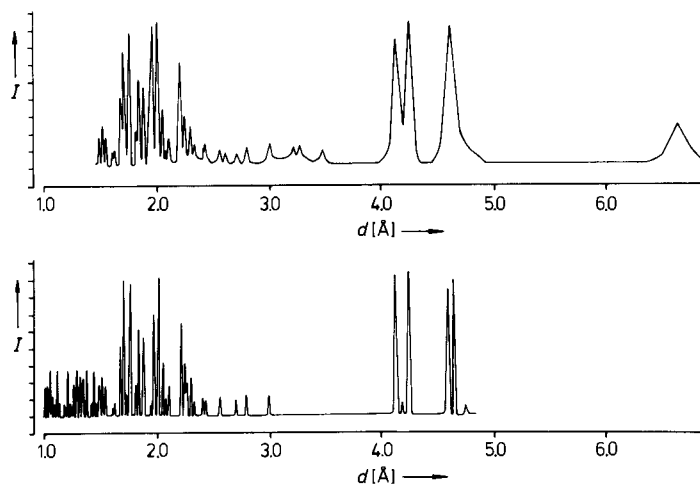


Abb. 2. Vergleich der Neutronenbeugungsdiagramme von Na_3RhD_6 , gemessen am TASI (oben) und am HRPD (unten) bei 295 K. Die Meßzeiten betrugen 24 h (TASI) und 12 h (HRPD) (der Untergrund wurde für die Skizze geglättet). Die am TASI erhaltenen koinzidierenden Reflexe spalten bei Messungen am HRPD auf. Das Neutronenbeugungsexperiment am TASI liefert dafür zusätzliche Informationen bei hohen d -Werten. Im d -Bereich $> 3 \text{ \AA}$ führt am HRPD bei vergleichbarer Meßzeit die starke Abnahme des Neutronenflusses zu einem zunehmend schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis, so daß in diesem Bereich schwache Reflexe nicht mehr zu erkennen sind. I = Intensität.

Das obere wurde mit einem Dreiachsenspektrometer (TASI) an der kalten Quelle des Reaktors DR3 im Risø National Laboratory (Dänemark) aufgenommen, das untere mit einem hochauflösenden Flugzeitspektrometer (HRPD) an der Spallationsquelle im Rutherford Laboratory (England). Bei beiden Neutronenbeugungsexperimenten wurde die Deuteriumverbindung eingesetzt, weil ^1H -Atome zu stark inkohärent streuen.

3. Welche ternären Übergangsmetallhydride der Alkali- und Erdalkalimetalle sind bekannt und wie sind sie aufgebaut?

Die durchweg metallischen Übergangsmetallhydride haben Strukturen, die sich als dichte Packungen von Metallatomen beschreiben lassen, in deren Lücken Wasserstoffatome eingelagert sind. Übergangsmetallhydride mit diskreten Übergangsmetall-Wasserstoff-Baugruppen sind erst dann zu erwarten, wenn diese als Anionen in einer Matrix von Kationen stabilisiert werden können. Diese Voraussetzung ist bei der Kombination mit Alkali- und Erdalkalimetallen erfüllt, wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird.

3.1. Erdalkalimetall-Übergangsmetallhydride

Unsere Kenntnisse über komplexe Hydride $A_xM_yH_z$ mit $A \triangleq$ Erdalkalimetall beschränken sich auf solche, die ein Metall M der achten Nebengruppe enthalten. Tabelle 1 enthält die Verbindungen, deren Zusammensetzung und Struktur als gesichert anzusehen sind.

Tabelle 1. Strukturell gesicherte Erdalkalimetall-Übergangsmetallhydride [a].

Mg_2FeH_6 [8]	Mg_2CoH_5 [9]	Mg_2NiH_4 [5]
–	–	–
–	–	–
Mg_2RuH_6 [10] Ca_2RuH_6 [11] Sr_2RuH_6 [11] Ba_2RuH_6 [12]	– Ca_2RhH_5 [10, 11] Sr_2RhH_5 [11, 12] –	– $CaPdH_2$ [15] – –
Mg_2OsH_6 [13] – – –	– Ca_2IrH_5 [11] Sr_2IrH_5 [11, 14] –	– – – –

[a] Hier und in den Tabellen 2 und 3 symbolisiert ein Kästchen den Bereich eines Übergangsmetalls. Fehlende Eintragungen innerhalb der Kästchen weisen auf noch bestehende Lücken hin.

Die einzige bisher bekannte Eisenverbindung, das dunkelgrüne Mg_2FeH_6 , kristallisiert im K_2PtCl_6 -Typ^[8]. Die Strukturbestimmung gelang über Neutronenbeugungsexperimente mit Mg_2FeD_6 . Die Magnesium- und die Eisenatome be-

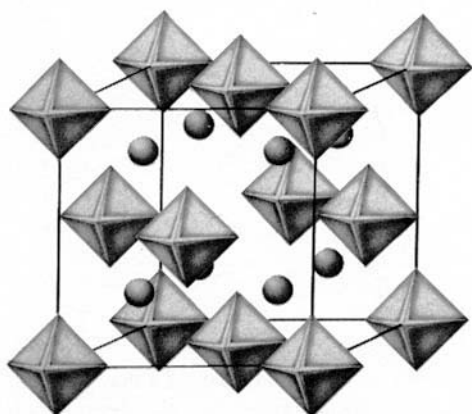


Abb. 3. Struktur von Mg_2FeD_6 (K_2PtCl_6 -Typ); angegeben sind die Lagen der $[FeD_6]$ -Oktaeder sowie die Positionen der Magnesium-Ionen.

setzen die Positionen einer Flußspatanordnung, die Eisenatome sind oktaedrisch von den Wasserstoffatomen umgeben (Abb. 3). Mg_2CoH_5 ^[9] und Mg_2NiH_4 ^[5] bilden beide eine der Eisenverbindung analog aufgebaute Hochtemperaturmodifikation. Entsprechend den unterschiedlichen Zusammensetzungen sind die Populationsparameter der Wasserstoffpositionen für das Cobalthydrid 5/6 und für das Nickelhydrid 4/6. Offensichtlich zeigen die Hydridoliganden dynamisches Verhalten, denn bei tieferen Temperaturen frieren diese Bewegungen ein. Die Cobaltatome sind dann tetragonal-pyramidal und die Nickelatome tetraedrisch von Wasserstoffliganden umgeben. Ausschnitte aus den jeweiligen Strukturen zeigt Abbildung 4.

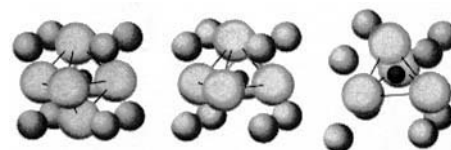


Abb. 4. Ausschnitte aus den Strukturen von Mg_2FeD_6 (links), Mg_2CoD_5 (Mitte) und Mg_2NiD_4 (rechts). Die kleinen dunklen Kugeln geben die Positionen der Übergangsmetallatome an, die mittelgroßen Kugeln die der Magnesium- und die großen hellen Kugeln die der Wasserstoffatome.

Bei den Hydriden der 4d- und 5d-Metalle der achten Nebengruppe findet man weitgehend analoge Verhältnisse. Sowohl die ternären Rutheniumhydride^[10–12] als auch Mg_2OsH_6 ^[13] kristallisieren im K_2PtCl_6 -Typ. Das gleiche gilt, soweit untersucht, für die Hochtemperaturmodifikationen der Rhodium- und Iridiumhydride A_2RhH_5 bzw. A_2IrH_5 , allerdings wiederum mit den der Zusammensetzung entsprechenden Populationsparametern für die Wasserstoffpositionen^[11]. Genaue Strukturdaten für eine Tieftemperaturmodifikation liegen bisher nur für Sr_2IrH_5 vor^[14]. Danach ist das Iridiumatom tetragonal-bipyramidal von Wasserstoffliganden umgeben, wobei die vier äquatorialen Wasserstoffpositionen voll besetzt sind. Spitze und Fuß der Bipyramide sollten entsprechend der Zusammensetzung Sr_2IrH_5 mit einem Populationsparameter von 0.5 besetzt sein. Dieser wurde experimentell zu 0.7 (± 0.04) bestimmt, was möglicherweise auf eine Phasenbreite hindeutet.

$CaPdH_2$ kristallisiert in einer perowskitartigen Atomanordnung (Abb. 5)^[15]. Der Besetzungsparameter für die Was-

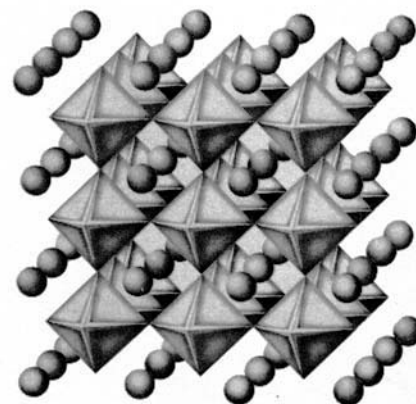


Abb. 5. Perowskitartige Atomanordnung von $CaPdH_2$. Die Oktaederecken sind im Mittel zu 2/3 mit Wasserstoffatomen besetzt; die Symbole entsprechen denen in Abbildung 3.

serstoffatome beträgt 2/3. Um zu prüfen, ob bei tiefen Temperaturen eine zusätzliche Ordnung auftritt, wurden Neutronenbeugungsexperimente bei 10 K durchgeführt. Das erhaltene Neutronenbeugungsprofil entsprach jedoch dem bei Raumtemperatur. Möglicherweise liegt hier keine dynamische Fehlordnung der Hydridoliganden vor, sondern eine statistische Verteilung von linearen $[\text{PdH}_2]^{2-}$ -Baugruppen über die drei Raumrichtungen ohne Bildung einer Überstruktur. Bei der entsprechenden Natriumverbindung Na_2PtH_4 konnten diese linearen $[\text{PdH}_2]^{2-}$ -Gruppen direkt nachgewiesen werden (vgl. Abschnitt 3.2)^[16].

Die bisherigen Messungen zur Bestimmung elektrischer und magnetischer Eigenschaften zeigen, daß die Erdalkalimetall-Übergangsmetallhydride keine metallischen Eigenschaften besitzen. Allenfalls wurden, so für die Rhodiumverbindungen, Leitfähigkeitswerte gemessen, die im Bereich von Halbleitern liegen. Bandstrukturrechnungen bestätigen diese Ergebnisse: Für die Reihe Mg_2FeH_6 , Mg_2CoH_5 und Mg_2NiH_4 wurden Energielücken zwischen Valenz- und Leitungsband von 1,8, 1,92 bzw. 1,36 eV berechnet. Die magnetischen Suszeptibilitäten zeigen einen sehr schwachen Paramagnetismus oder Diamagnetismus^[17].

Die Zusammensetzungen und Strukturen der genannten ternären Hydride legen eine Beschreibung als Komplexverbindungen nahe: In den $[\text{MH}_2]^{2-}$ -Baugruppen – bis auf das $[\text{PdH}_2]^{2-}$ -Anion System mit 18 Valenzelektronen – bilden die Hydridoliganden Koordinationspolyeder, die den erwarteten d-Elektronenkonfigurationen der M-Atome entsprechen: Die magnetischen Suszeptibilitäten und das Mössbauer-Spektrum von Mg_2FeH_6 sind charakteristisch für einen Eisen(II)-Komplex mit Low-Spin-Konfiguration^[17]; in Mg_2CoH_5 liegt offensichtlich eine spingepaarte d^8 -Konfiguration der Cobaltatome vor, das tetragonal-pyramidale Koordinationspolyeder weist vier kürzere Co-H-Abstände und einen etwas längeren zur Spitze der Pyramide auf (vgl. Abb. 3)^[9]. In Mg_2NiH_4 sind, wie für Ni^0 der Koordinationszahl vier erwartet, die Liganden tetraedrisch angeordnet. Auch die lineare $[\text{PdH}_2]^{2-}$ -Baugruppe paßt in dieses Bild: Sie entspricht der Ligandenanordnung in Komplexen von isoelektronischem Ag^+ .

Die bisher bekannten Hydride A_xMH_z mit $\text{A} \cong$ Erdalkalimetall bilden somit eine Gruppe von Verbindungen, in denen komplexe $[\text{MH}_2]^{2-}$ -Anionen vorliegen. Die sich für die M-Atome ergebenden Oxidationszahlen sind offensichtlich niedriger als die der entsprechenden Halogenide, den engsten strukturellen Verwandten. Mit den im folgenden Abschnitt behandelten Alkalimetall-Übergangsmetallhydriden wird dieses Bild noch erweitert.

3.2. Alkalimetall-Übergangsmetallhydride

In Tabelle 2 sind die strukturell gesicherten komplexen Hydride $\text{A}_x\text{M}_y\text{H}_z$ mit $\text{A} \cong$ Alkalimetall aufgeführt. Im System Li/Pt/H kennt man bisher nur die Phase $\text{LiPtH}_{0,66}$ ^[18]. Ihre Struktur läßt sich von einer geordneten, hexagonal dichten Packung von Metallatomen ableiten, in deren Tetraedertücken nach dem Muster einer Wurtzitstruktur Wasserstoffatome bis zu einem Besetzungsfaktor von 0,33 reversibel ein- oder ausgelagert werden können. Mit Natrium wurde dagegen das erste komplexe Platinhydrid, eine farblose Verbindung der Zusammensetzung Na_2PtH_4 , gefunden^[6]. Die

Tabelle 2. Strukturell gesicherte Alkalimetall-Übergangsmetallhydride [a].

–	–	–	–
–	–	–	–
–	–	–	–
K_2TeH_9 [4]	–	Na_3RhH_6 [7]	Li_2PdH_2 [24] Na_2PdH_2 [16] K_3PdH_3 [26]
–	–	Li_3IrH_6 [7]	A_2PtH_4 [b] [6, 19, 20]
K_2ReH_9 [3]	–	Na_3IrH_6 [7]	A_3PtH_5 [c] [21]
–	–	–	–

[a] Siehe Fußnote zu Tabelle 1. [b] $\text{A} \cong \text{Na, K, Rb, Cs}$. [c] $\text{A} \cong \text{K, Rb, Cs}$.

Strukturuntersuchungen ergaben einen bisher unbekannten tetragonalen Strukturtyp (Abb. 6). Als charakteristische Baueinheiten treten planare $[\text{PtH}_4]^{2-}$ -Gruppen auf. Die Struktur ist eng verwandt mit dem K_2PtCl_4 -Typ (Abb. 7). Na_2PtH_4 bildet oberhalb 573 K eine zweite Modifikation. In dieser entspricht die Atomanordnung dem K_2PtCl_6 -Typ,

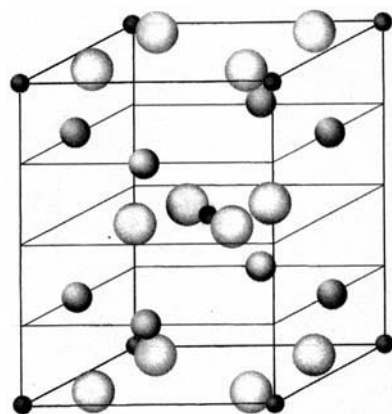


Abb. 6. Struktur von Na_2PtH_4 . Die kleinen dunklen Kugeln geben wieder die Positionen der Übergangsmetallatome an, die mittelgroßen Kugeln die der Natrium- und die großen die der Wasserstoffatome.

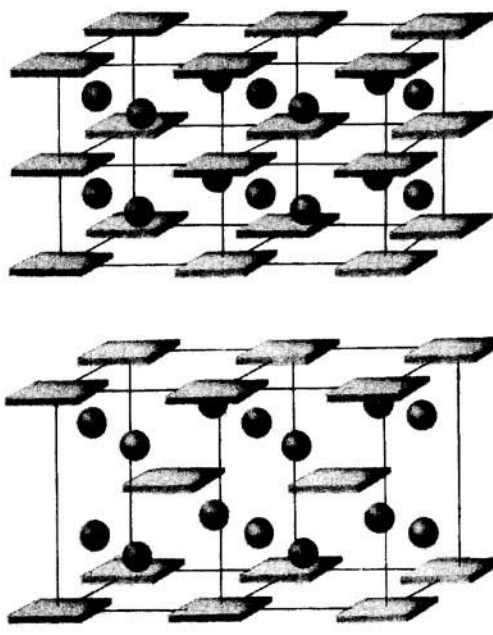


Abb. 7. Vergleich der Strukturen von Na_2PtH_4 (unten) und K_2PtCl_4 (oben). Die planaren $[\text{PtX}_4]^{2-}$ -Baugruppen sind durch quadratische Scheiben symbolisiert.

wobei die Chlorpositionen statistisch zu 2/3 mit Wasserstoffliganden besetzt sind. Abbildung 8 zeigt die Korrelation zwischen den Kristallstrukturen der beiden Na_2PtH_4 -Modifikationen.

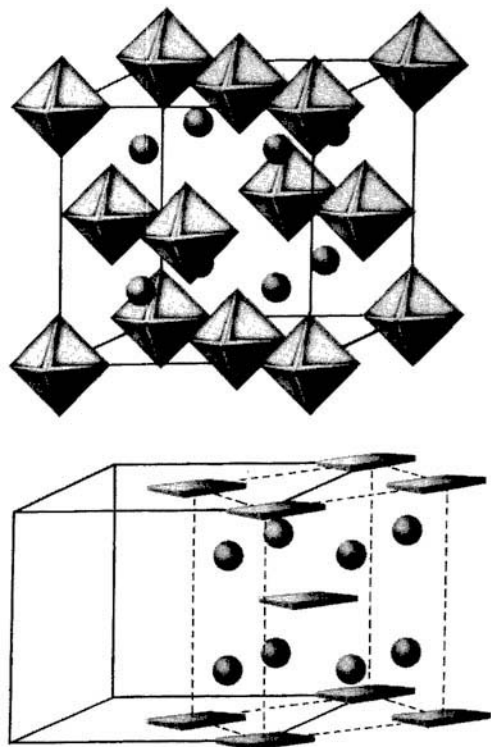


Abb. 8. Phasenumwandlung von Na_2PtH_4 : Tieftemperaturform unten; Hochtemperaturform oben, hier sind die Oktaederecken im Mittel zu 2/3 mit Wasserstoffatomen besetzt.

Im System K/Pt/H tritt ebenfalls ein farbloses Hydrid der Zusammensetzung K_2PtH_4 auf^[19, 20]. Seine Struktur zeigt bereits bei Raumtemperatur eine dem K_2PtCl_6 entsprechende Atomanordnung. Neutronenbeugungsuntersuchungen an der deuterierten Verbindung K_2PtD_4 ermöglichten eine vollständige Charakterisierung und ergaben für die D-Positionen den Besetzungsfaktor 2/3. Daß diese statistische Belegung ein dynamischer Effekt ist – eine detailliertere Betrachtung folgt in Abschnitt 4 – wird auch hier wieder durch das Auftreten einer Tieftemperaturform angezeigt, in der die vier Wasserstoffliganden des d^8 -konfigurierten Platinatoms die erwartete planare Koordinationssphäre bilden (Abb. 9). Auch Rb_2PtH_4 und Cs_2PtH_4 kristallisieren jeweils in zwei Modifikationen, die mit den entsprechenden von K_2PtH_4 isotyp sind^[20].

Bei der Darstellung von K_2PtH_4 , Rb_2PtH_4 und Cs_2PtH_4 mußte jeweils ein Überschuß an Alkalimetallhydrid eingesetzt werden. Genauere Beobachtungen ergaben, daß der Grund dafür die primäre Bildung von alkalimetallreicheren Hydriden ist, die dann bei höheren Temperaturen in die A_2PtH_4 -Verbindungen übergehen. Die Zusammensetzung der primär gebildeten Hydride entspricht der Formel A_3PtH_5 ^[21], die Atomanordnung ist in Abbildung 10 skizziert. Die tetragonale Struktur enthält unterschiedlich gebundene Wasserstoffatome: Zum einen findet man wiederum die charakteristischen $[\text{PtH}_4]^{2-}$ -Baueinheiten, zum anderen Wasserstoffatome, die, wie in den binären Alkalime-

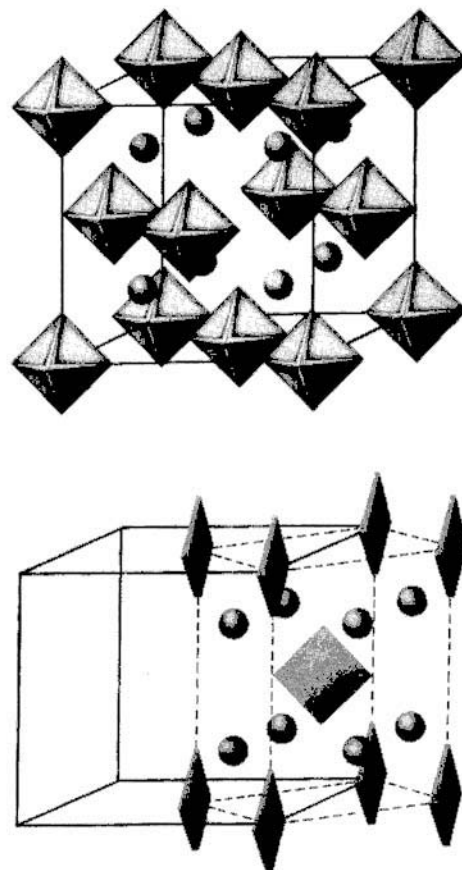


Abb. 9. Tief- und Hochtemperaturmodifikation von K_2PtD_4 . Anordnung und Symbole entsprechen denen in Abbildung 8.

tallhydriden, oktaedrisch von sechs Alkalimetallatomen umgeben sind. Die schon öfter erwähnten strukturellen Verwandtschaften der komplexen Hydride mit entsprechend zusammengesetzten Halogeniden finden sich auch hier: Die ternären Fluoride A_3PtF_5 mit $\text{A} \cong \text{Rb}$ oder Cs sind analog aufgebaut^[22]. Aber, und das ist auch wieder typisch, die

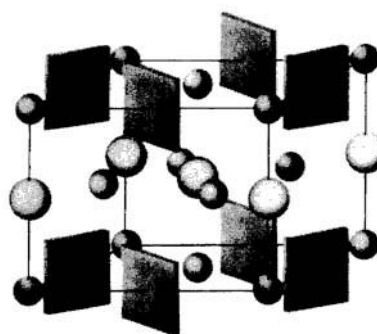


Abb. 10. Atomanordnung von A_3PtD_5 mit $\text{A} \cong \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$. Die Symbole entsprechen denen der vorangestellten Abbildungen.

Wasserstoffliganden sind im Gegensatz zu den Halogenoliganden in der Koordinationssphäre des Übergangsmetallatoms sehr beweglich. So ergaben temperaturabhängige Strukturuntersuchungen an Rb_3PtH_5 und Cs_3PtH_5 und an den entsprechenden Deuteriden, daß die tetragonalen Phasen bei höheren Temperaturen in kubische übergehen, bevor sich die Hydride A_3PtH_5 zu A_2PtH_4 und AH zersetzen

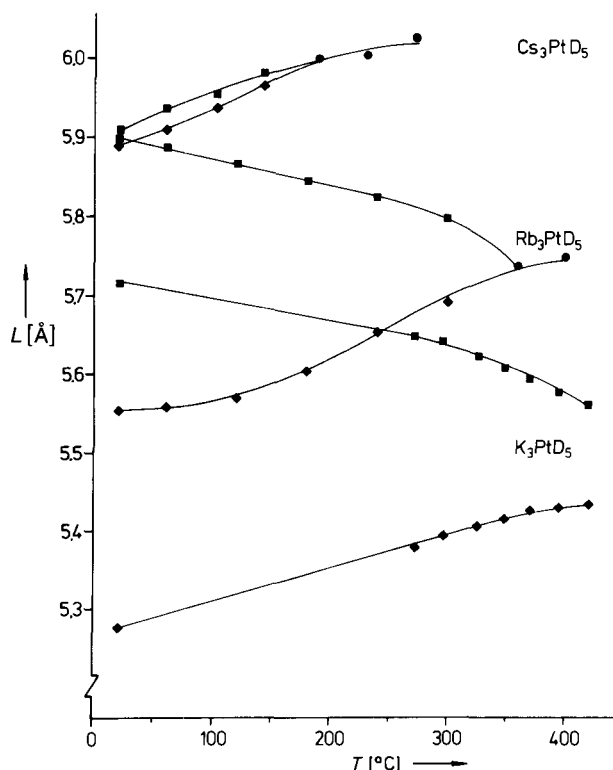


Abb. 11. Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten L von A_3PtD_5 mit $A \cong K, Rb, Cs$ aus röntgenographischen Untersuchungen. Für die tetragonale Tieftemperaturmodifikation gilt: $\blacklozenge \cong a/2$ und $\blacksquare \cong c$. Für die kubische Hochtemperaturmodifikation gilt: $\blacklozenge \cong a$. Die entsprechenden H-Verbindungen haben innerhalb der Meßgenauigkeit bezüglich T die gleichen Umwandlungspunkte.

(Abb. 11). Zur Beschreibung des Phasenübergangs ist in Abbildung 12 die Atomanordnung der tetragonalen Tieftemperaturform entlang der c -Achse projiziert. Die Ausrichtung der planaren $[PtH_4]^{2-}$ -Gruppen bedingt unterschiedliche Abstände zwischen den Platin- und den Alkalimetallatomen,

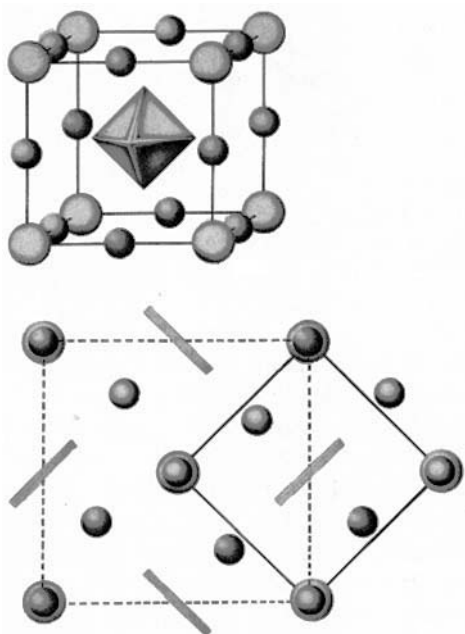


Abb. 12. A_3PtD_5 mit $A \cong Rb, Cs$. Unten: Projektion der Struktur der Tieftemperaturmodifikation entlang der c -Achse (die $[PtD_4]$ -Baugruppen sind über ihre Spur dargestellt). Oben: Atomanordnung in den Hochtemperaturphasen, die D-Positionen im Pt-D-Oktaeder sind nur zu $2/3$ besetzt.

und zwar findet man die kürzeren senkrecht zu der Ebene, die durch die Wasserstoffliganden gebildet wird, und die längeren parallel zu ihr. In der kubischen Hochtemperaturform sind alle genannten Abstände gleich. Offensichtlich zeigen die $[PtH_4]^{2-}$ -Gruppen dynamisches Verhalten, wobei die gemittelte Struktur wieder eine oktaedrische Koordination der Wasserstoffatome um die Platinatome mit einem Besetzungsfaktor von $2/3$ ergibt (Abb. 12).

Aus dem Bereich der Palladiumverbindungen wurde das Hydrid Na_2PdH_2 bereits erwähnt^[16]. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 13 skizziert. Als komplexe Anionen treten

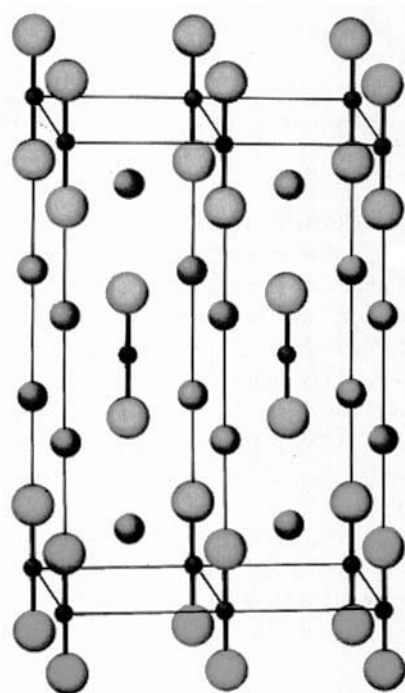


Abb. 13. Kristallstruktur von Na_2PdH_2 ; dargestellt sind zwei tetragonale Elementarzellen. Die Symbole entsprechen denen in Abbildung 6.

hier lineare $[PdH_2]^{2-}$ -Baugruppen auf. Mit der Annahme der Oxidationsstufe 0 für die Palladiumatome entspricht die Ligandenanordnung der in analogen Ag^I -Komplexen. Ein isotyp kristallisierendes Halogenid ist allerdings nicht bekannt, wohl aber ein Oxid mit der entsprechenden d^{10} -Konfiguration des Zentralatoms: Na_2HgO_2 ^[23]. Im System Li/Pd/H wurde die isostrukturelle Verbindung Li_2PdH_2 gefunden^[24]. Außerdem existieren lithiumärmere Hydridphasen, deren Struktur sich, wie bei den Platinphasen, von einem geordneten Metallatomverband ableiten läßt, in den die Wasserstoffatome – hier in Oktaederlücken – eingelagert sind^[25].

Im System K/Pd/H konnte eine gelbe Verbindung der Zusammensetzung K_3PdH_3 synthetisiert werden^[26]. Ihre Struktur ist verwandt mit der von K_3PtH_5 . Auch hier findet man unterschiedlich gebundene Wasserstoffatome: Zum einen die für Pd^0 charakteristischen $[PdH_2]^{2-}$ -Baeinheiten, zum anderen solche, die, wie im Kaliumhydrid, oktaedrisch von Kaliumatomen umgeben sind. Die Kaliumoktaeder sind, bedingt durch den Raumbedarf der linearen Baugruppen, gegenseitig verkippt (Abb. 14). Bei 500 K wird ein Phasenübergang beobachtet, der offensichtlich wiederum auf das dynamische Verhalten der Wasserstoffatome in den

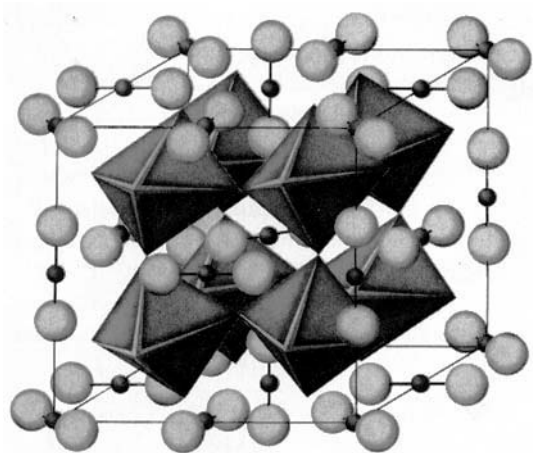


Abb. 14. Atomanordnung von K_3PdD_3 in der tetragonalen Tieftemperaturmodifikation. Dargestellt sind die über Ecken verknüpften und mit Hydrid-Ionen zentrierten Kaliumoktaeder sowie die linearen $[\text{PdD}_3]^{2-}$ -Baugruppen.

komplexen Baugruppen zurückzuführen ist und im Mittel eine Ligandenanordnung kubischer Symmetrie um die Palladiumatome erzeugt. Dadurch wird die Verkippung der Kaliumoktaeder aufgehoben (Abb. 15), und es resultiert eine kubische Elementarzelle mit einem Achtel des Volumens der tetragonalen Zelle der Tieftemperaturmodifikation. Die Anordnung der Kalium- und Palladiumatome entspricht dem Cu_3Au -Typ und ist identisch mit der Anordnung der Metallatome in der Hochtemperaturmodifikation von K_3PtH_3 (vgl. Abb. 12).

Li_3IrH_6 , Na_3IrH_6 und Na_3RhH_6 sind die bisher einzigen strukturell gesicherten ternären Alkalimetallhydride der übrigen Platinmetalle^[7]. Es sind farblose Verbindungen, die in einem rhombischen Strukturtyp kristallisieren. Strukturbe-

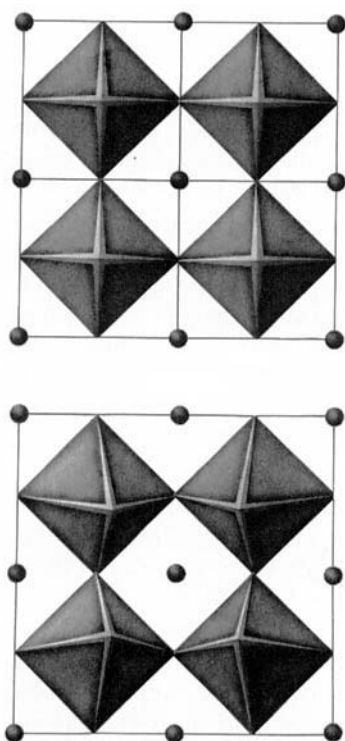


Abb. 15. Anordnung der Kaliumoktaeder und der Palladiumatome in der tetragonalen Tieftemperaturmodifikation von K_3PdD_3 (unten) sowie in der kubischen Hochtemperaturmodifikation (oben).

stimmend sind erneut komplexe $[\text{MH}_2]^{x-}$ -Baugruppen, hier nahezu reguläre $[\text{IrH}_6]^{3-}$ - und $[\text{RhH}_6]^{3-}$ -Oktaeder (Abb. 16).

Die ternären Hydride K_2ReH_9 und K_2TcH_9 ^[3, 4], die, wie bereits erwähnt, über Molekülreaktionen in Lösung synthetisiert wurden, enthalten komplexe $[\text{MH}_9]^{2-}$ -Anionen. Das

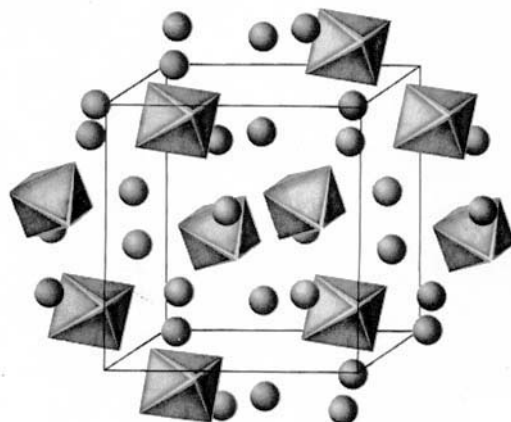


Abb. 16. Kristallstruktur von Na_3RhD_6 . Dargestellt sind die $[\text{RhD}_6]$ -Oktaeder sowie die Positionen der Natrium-Ionen.

Koordinationspolyeder entspricht einem dreifach überdachten trigonalen Prisma. Die für K_2ReH_9 durchgeführte Strukturbestimmung zeigt, daß alle Re-H-Abstände innerhalb der dreifachen Standardabweichung gleich lang sind. Ein Ausschnitt der hexagonalen Atomanordnung ist in Abbildung 17 wiedergegeben.

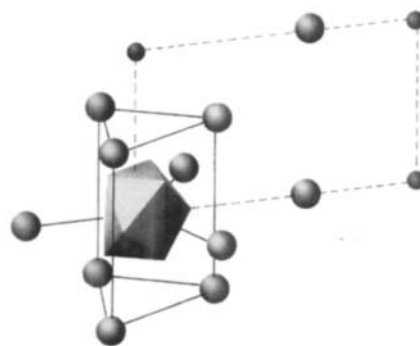


Abb. 17. Zur Struktur von K_2ReH_9 . Dargestellt sind das $[\text{ReH}_9]$ -Polyeder, die angrenzenden Positionen der Kalium-Ionen sowie eine a - c -Ebene der hexagonalen Elementarzelle (gestrichelte Linie).

Die bisherigen Erkenntnisse über Alkalimetall-Übergangsmetallhydride runden das Bild von den im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Erdalkalimetall-Verbindungen ab. Charakteristisches Strukturmerkmal sind auch hier wiederum komplexe $[\text{MH}_2]^{x-}$ -Baugruppen.

Ternäre Hydride der schweren Alkalimetalle sind meist farblose Verbindungen, bei denen Übergänge zu metallischem Verhalten von vornherein ausgeschlossen werden können; die Analogien zu entsprechenden Halogeniden und Chalcogeniden sind unübersehbar. Allerdings werden wie bei den ternären Erdalkalimetallhydriden die höheren Oxidationsstufen der Übergangsmetalle nicht erreicht. So existieren in den Platinverbindungen überwiegend planare

[PtH₄]²⁻-Anionen mit Platin in der Oxidationsstufe II, mit Palladium kennt man bisher vornehmlich Pd⁰-Komplexe; entsprechende planare [PdH₄]²⁻- oder lineare [PtH₂]²⁻-Gruppen konnten bisher nur als Mischkristalle im System Na/Pd/Pt/H stabilisiert werden^[20]. Rhodium und Iridium erreichen maximal die Oxidationsstufe III. In diesem Zusammenhang ist die hohe Oxidationsstufe VII in den Hydriden K₂ReH₉ und K₂TcH₉ überraschend und schwer verständlich. Bemerkenswert sind die Eigenschaften einiger ternärer Hydride mit Lithium und Natrium. So verhält sich das metallisch grau erscheinende Na₂PdH₂ wie ein Halbleiter. Die Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu und beträgt bei 273 K $7.3 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$. In den Systemen Li/Pt/H und Li/Pd/H treten bereits die typischen Eigenschaften metallischer Hydride auf: Man findet deutliche Phasenbreiten, und der Wasserstoff läßt sich in Abhängigkeit von Druck und Temperatur reversibel einlagern, ohne daß die Struktur des Metallverbandes wesentlich geändert wird.

4. Wasserstoff, ein ungewöhnlicher Ligand?

Die bisher bekannten, strukturell gesicherten ternären Hydride A_xM_yH_z mit A \equiv Alkali- oder Erdalkalimetall und M \equiv Übergangsmetall können als komplexe Hydride beschrieben werden, da sie im Kristall anionische [MH₂]-Baueinheiten enthalten. Die Parallelen zu entsprechenden Halogeniden und Oxiden sind offensichtlich, aber es gibt auch deutliche Unterschiede, die klar erkennen lassen, daß der Wasserstoff ein besonderer Ligand ist. So fällt auf, daß in allen strukturell charakterisierten Verbindungen – zugegeben, es sind nur wenige – ausschließlich komplexe Anionen des Typs [MH₂]ⁿ⁻ gefunden wurden; Mehrkernkomplexe oder Gerüststrukturen, die im Bereich ternärer Halogenide oder Chalcogenide weit verbreitet sind, treten nicht auf. Um so überraschender ist, daß der Übergang von salzartigen Komplexverbindungen zu intermetallischen Phasen ohne den sukzessiven Aufbau von Ketten- oder Schichtenstrukturen vonstatten geht. Dies kommt dadurch zum Ausdruck, daß die Hydride der schweren Alkalimetalle weitgehend salzartigen Charakter haben, daß Na₂PdH₂ bereits ein Halbleiter ist, daß mit dem Nachbar-Element Magnesium ein Hydrid Mg₂NiH₄ existiert, dessen Wasserstoff wie bei typisch metallischen Hydriden reversibel eingelagert werden kann, und daß in den Systemen Li/Pt/H und Li/Pd/H Verbindungen mit Phasenbreiten bekannt sind, die offensichtlich schon metallische Eigenschaften besitzen. Diese charakteristischen Änderungen der Bindungsverhältnisse lassen vor allem für die magnetischen und elektrischen Kenngrößen, über die bisher wenig bekannt ist, Interessantes erwarten. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang, daß bei einigen binären und ternären Hydriden der Übergangsmetalle Supraleitung beobachtet wurde; für das System Pd/D wird zum Beispiel eine maximale Sprungtemperatur von 11 K angegeben^[27].

Eine weitere Besonderheit des Wasserstoffliganden sind seine dynamischen Eigenschaften. So ist die Beweglichkeit der Wasserstoffatome in der Ligandensphäre die Ursache für die in fast allen Systemen beobachteten Phasenübergänge. Entsprechende Phänomene wurden im Bereich der isotyp oder ähnlich aufgebauten Halogenide und Chalcogenide nie gefunden. Bei komplexen Hydriden wie Mg₂NiH₄, die den metallischen Hydriden nahe stehen, findet bei höheren Tem-

peraturen eine reversible Wasserstoffabspaltung statt. Im Anwendungsbereich gilt Mg₂NiH₄ als potentieller Wasserstoffspeicher, vor allem, weil das Gewichtsverhältnis Wasserstoff/Metall günstiger ist als bei den konkurrierenden Übergangsmetallhydriden. Von der Firma Daimler Benz wurde Mg₂NiH₄ bereits für wasserstoffgetriebene Automobile eingesetzt^[28].

Einen ersten Einblick in die dynamischen Eigenschaften des Wasserstoffliganden vermitteln NMR-Untersuchungen. Die ¹H-NMR-Spektren von K₂ReH₉ und K₂TcH₉ weisen in Lösung nur ein einziges Signal auf, was mit der durch Austauschvorgänge bedingten Äquivalenz der Wasserstoffliganden erklärt wird^[3]. Für K₂PtD₄, das bei 195 K eine reversible kristallographische Phasenumwandlung durchläuft (vgl. Abb. 9) wurden an einer pulverförmigen Probe temperaturabhängige ²H-NMR-Messungen durchgeführt (Abb. 18)^[29].

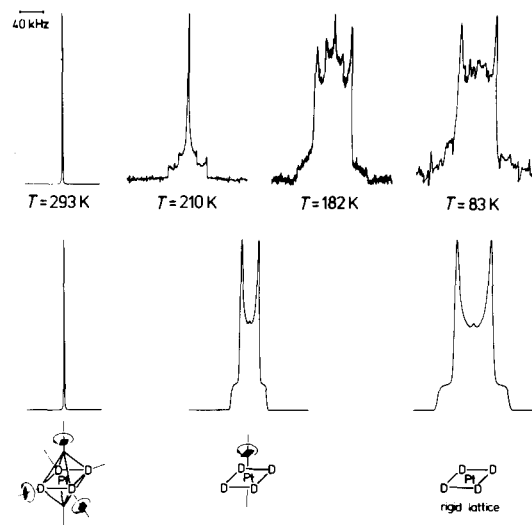


Abb. 18. ²H-NMR-Spektren von K₂PtD₄ bei mehreren Temperaturen. Oben: Gemessene Daten. Unten: Für die angegebenen dynamischen Vorgänge berechnete Spektren.

Unterhalb 180 K ist die Spektrenbreite nahezu konstant und die Spin-Gitter-Relaxationszeit T₁ in der Größenordnung von Minuten, was auf ein „Rigid-Lattice-Verhalten“ hindeutet. Zwischen 180 K und 210 K ändert sich die Signalförmigkeit drastisch, was mit dem Modell einer Sprungrotation der [PtD₄]-Quadrat in ihrer Ebene beschrieben werden kann. Oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur ergibt sich die oktaedrische Koordination der Platinatome durch schnelle rotatorische Sprünge der vier Deuteriumatome einer Baugruppe um die vierzähligen Achsen. T₁ beträgt bei 292 K 40 ms.

Die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse in den Hydriden können über die gemittelten Metall-Deuterium-Abstände kaum erklärt werden (Tabelle 3), wohl aber zeigen die Volumeninkremente, vor allem im Vergleich zu entsprechenden Werten aus analog aufgebauten Halogeniden, wie variabel die Größe der Wasserstoffliganden ist. In Abbildung 19 sind den Volumeninkrementen des Wasserstoffs in den komplexen Hydriden A_xM_yH_z die Inkremente des Fluors und Chlors aus entsprechenden Komplexen A_xM_yX_z mit X \equiv F oder Cl gegenübergestellt. Aufgetragen sind gemittelte Volumeninkremente in Abhängigkeit von der Oxi-

Tabelle 3. Übergangsmetall-Deuterium-Abstände [a].

–	Mg ₂ FeD ₆ 1.56	Mg ₂ CoD ₅ 1.53	Mg ₂ NiD ₄ 1.54
–	–	–	–
–	–	–	–
–	Mg ₂ RuD ₆ 1.67	Na ₃ RhD ₆ 1.67	Li ₂ PdD ₂ [b] 1.65
–	Sr ₂ RuD ₆ 1.69	Ca ₃ RhD ₅ 1.79	Na ₂ PdD ₂ 1.68
–	Ba ₂ RuD ₆ 1.74	Sr ₂ RhD ₅ 1.74	K ₃ PdD ₃ 1.68
K ₂ ReD ₉ [b] 1.66	Mg ₂ OsD ₆ 1.68	Li ₃ IrD ₆ 1.65	LiPtD _{0.66} 1.60
–	–	Na ₃ IrD ₆ 1.68	A ₂ PtD ₄ [c] 1.63
–	–	Sr ₂ IrD ₅ 1.71	A ₃ PtD ₅ [d] 1.62

[a] Siehe Fußnote zu Tabelle 1. [b] Hier wurde auf die Deuteriumverbindung beziehungsweise auf die Gitterkonstanten der Deuteriumverbindung extrapoliert. [c] A ≡ Na, K, Rb, Cs. [d] A ≡ K, Rb, Cs.

dationszahl des Übergangsmetalls M. Der Verlauf der Volumeninkremente für das Fluorid- und das Chlorid-Ion ist bekannt^[30], für das Hydrid-Ion können jetzt zum ersten Mal Werte angegeben werden. Beeindruckend ist die starke „Polarisierbarkeit“ des Hydrid-Ions, wie aus der Abnahme der Volumeninkremente mit steigender Oxidationszahl des Bindungspartners folgt. Der Verlauf der Volumenkontraktion entspricht dem beim Chlorid-Ion, obwohl die Werte selbst dem kaum „polarisierbaren“ Fluorid-Ion viel näher sind. Vergleicht man die Alkalimetallverbindungen mit den Erdalkalimetallverbindungen, so wird der Effekt noch deutlicher: Bei den Fluoriden steigen die Inkremente für F[–] leicht an, bei den Chloriden sind sie wahrscheinlich konstant, bei den Hydriden findet man erneut eine deutliche Kontraktion. Am stärksten ist sie dort, wo erste Übergänge zu metallischen Eigenschaften beobachtet werden. So nimmt es auch nicht Wunder, daß bereits bei Na₂PdH₂ und bei CaPdH₂ deutliche Abweichungen vom Erwartungswert auftreten.

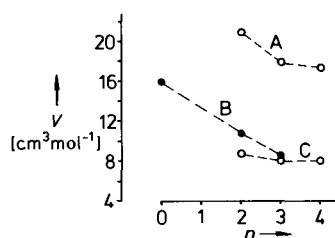


Abb. 19. Volumeninkremente V von X^- -Ionen in Verbindungen der Zusammensetzung A_nMX_n mit $X \equiv Cl$ (Abfolge A), $X \equiv H$ (Abfolge B) und $X \equiv F$ (Abfolge C). In A_nMX_n bedeutet A in allen Fällen K, Rb oder Cs und M ein Übergangsmetall der achten Gruppe. n = Oxidationszahl von M.

Wasserstoff, ein ungewöhnlicher Ligand? – Vielleicht sollte man das Fragezeichen durch ein Ausrufungszeichen ersetzen!

5. Schlußbemerkungen

Spezielle präparative Techniken sowie der kombinierte Einsatz von Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten über einen weiten Temperaturbereich haben erste tiefere Einblicke in die Zusammenhänge zwischen Struktur und Ei-

genschaften komplexer Übergangsmetallhydride ermöglicht. Bisher sind allerdings erst wenige Verbindungen genauer untersucht worden, in fast all diesen Fällen ist das Übergangsmetall außerdem ein Element der achten Nebengruppe des Periodensystems. Darüber hinaus sind noch weitere Hydride bekannt, die nicht genauer charakterisiert werden konnten. Die Erforschung dieser neuen Verbindungsklasse ist eine lohnende Aufgabe, da ihre Mittelstellung zwischen Salzen und Metallen interessante physikalische Eigenschaften und damit auch neue Anwendungsbereiche erwarten läßt.

Meinen jetzigen und früheren Mitarbeitern, die an dem diesem Beitrag zitierten Arbeiten beteiligt waren, danke ich sehr herzlich für ihr stetes Engagement, ein besonderer Dank gebührt Frau Dr. G. Auffermann und Herrn Dr. P. Müller. Dem Bundesminister für Forschung und Technologie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 21. Dezember 1990 [A 82]

- [1] a) R. G. Teller, R. Bau, *Struct. Bonding (Berlin)* 44 (1981) 1; b) M. Broohart, M. L. H. Green, L.-L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* 36 (1988) 1; c) R. I. Crabtree, D. G. Hamilton, *Adv. Organomet. Chem.* 28 (1988) 299.
- [2] a) E. C. Ashby, R. G. Beach, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2486; b) E. C. Ashby, J. J. Watkins, *ibid.* 12 (1973) 2493; c) E. C. Ashby, T. F. Korenowski, R. I. Schwartz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 157.
- [3] a) K. Knox, A. P. Ginsberg, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 555; b) C. Abraham, A. P. Ginsberg, K. Knox, *ibid.* 3 (1964) 558.
- [4] A. P. Ginsberg, *Inorg. Chem.* 6 (1964) 567.
- [5] a) J. J. Reilly, R. H. Wiswall, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2254; b) P. Zolliker, I. Yvon, J. D. Jorgensen, F. J. Rotella, *ibid.* 25 (1986) 3590, zit. Lit.
- [6] W. Bronger, P. Müller, D. Schmitz, H. Spittank, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 5 (1984) 35.
- [7] W. Bronger, M. Gehlen, G. Auffermann, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [8] J. J. Didisheim, P. Zolliker, K. Yvon, P. Fischer, J. Schefer, M. Gubelman, A. F. Williams, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1953.
- [9] a) P. Zolliker, K. Yvon, P. Fischer, J. Schefer, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 417; b) E. J. Ivanov, I. Konstanchuk, A. Stepanov, Yan Jie, M. Pezat, B. Darriet, *ibid.* 28 (1989) 613.
- [10] W. Bronger, K. Jansen, unveröffentlicht.
- [11] R. O. Moyer, C. Stanitski, J. Tanaka, M. I. Kay, R. Kleinberg, *J. Solid State Chem.* 3 (1971) 541.
- [12] W. Bronger, R. M. Beißmann, unveröffentlicht.
- [13] M. Kritikos, D. Noréus, B. Bogdanovic, U. Wilczok, *J. Less Common Metals* 161 (1990) 337.
- [14] J. Zhuang, J. M. Hastings, L. M. Corliss, R. Bau, C.-Y. Wei, R. O. Moyer, *J. Solid State Chem.* 40 (1981) 352.
- [15] W. Bronger, K. Jansen, P. Müller, *J. Less Common Metals* 161 (1990) 29.
- [16] D. Noréus, K. W. Törnroos, A. Börje, T. Szabó, W. Bronger, H. Spittank, G. Auffermann, P. Müller, *J. Less Common Metals* 139 (1988) 233.
- [17] M. Gupta, L. Schlapbach, *Top. Appl. Phys.* 63 (1988) 200.
- [18] B. Nacken, W. Bronger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 439 (1978) 29.
- [19] W. Bronger, G. Auffermann, P. Müller, *J. Less Common Metals* 116 (1989) 9.
- [20] a) W. Bronger, G. Auffermann, P. Müller, *J. Less Common Metals* 142 (1988) 243; b) W. Bronger, G. Auffermann, *ibid.* 169 (1991) 173.
- [21] W. Bronger, G. Auffermann, P. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 566 (1988) 31.
- [22] B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 491 (1982) 245.
- [23] R. Hoppe, H.-J. Röhrborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 329 (1964) 110.
- [24] K. Kadir, D. Noréus, *Z. Phys. Chem. N.F.* 163 (1989) 231.
- [25] B. Nacken, W. Bronger, *J. Less Common Metals* 52 (1977) 323.
- [26] W. Bronger, G. Auffermann, *J. Less Common Metals* 158 (1990) 163.
- [27] G. Wusinger, G. Hilscher, *Top. Appl. Phys.* 63 (1988) 329.
- [28] H. Buchner, O. Bernauer, W. Staub, *Proc. 2nd World Hydrogen Energy Conf., Vol. 3*, Zürich, Schweiz 1988, S. 1677.
- [29] W. Bronger, R. P. Jung, G. Neue, *Acta Crystallogr. Sect. A* 46 (1990) C36.
- [30] W. Biltz: *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag von Leopold Voss, Leipzig 1934.