

## $\text{Na}_3\text{RhH}_6$ , $\text{Na}_3\text{IrH}_6$ und $\text{Li}_3\text{IrH}_6$ , neue komplexe Hydride mit isolierten $[\text{RhH}_6]^{3-}$ - und $[\text{IrH}_6]^{3-}$ -Oktaedern

W. Bronger, M. Gehlen und G. Auffermann

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Straße 1, W-5100 Aachen (F.R.G.)*

(Eingegangen am 16. April 1991)

### Zusammenfassung

Die Synthese der ternären Alkalimetallrhodium- und Alkalimetalliridiumhydride gelingt durch Umsetzung der Alkalimetallhydride mit feinverteiltem Übergangsmetall in einer hochreinen Wasserstoffatmosphäre. Röntgenographische Untersuchungen an pulverförmigen Proben und elastische Neutronenbeugungsexperimente an den deuterierten Verbindungen führten zur Strukturaufklärung. Die isotypen Atomanordnungen (Raumgruppe *Pnma*) enthalten isolierte  $[\text{RhH}_6]^{3-}$ - beziehungsweise  $[\text{IrH}_6]^{3-}$ -Oktaeder, die durch die Alkalimetallionen separiert werden.

### Abstract

The ternary alkali metal rhodium and iridium hydrides were synthesized by the reaction of alkali metal hydride with transition metal powder in a pure hydrogen atmosphere. The crystal structures were determined by X-ray investigations on powdered samples and elastic neutron diffraction experiments on the deuterated compounds. The isotypic atomic arrangements (space group *Pnma*) contain isolated  $[\text{RhH}_6]^{3-}$ - and  $[\text{IrH}_6]^{3-}$ -octahedra which are separated by the alkali metal ions.

### 1. Einleitung

Ternäre Alkalimetallrhodium- und Alkalimetalliridiumhydride sind bisher strukturell nicht bekannt. Erste Hinweise auf die Existenz ternärer Lithiumrhodium- und Lithiumiridiumhydride ergaben Umsetzungen von LiH mit Iridium und Rhodium in einer Wasserstoffatmosphäre. Neben den binären intermetallischen Phasen sollen dabei Hydride der Zusammensetzungen  $\text{Li}_3\text{IrH}_6$  [1],  $\text{Li}_4\text{IrH}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{IrH}_6$  [2],  $\text{Li}_4\text{RhH}_5$  und  $\text{Li}_4\text{RhH}_4$  [3] entstehen. Röntgenographische Untersuchungen im System Lithium/Iridium/Wasserstoff führten ausschließlich zur Bestimmung der Gitterkonstanten, während im System Lithium/Rhodium/Wasserstoff die Rhodiumatomlagen mit Hilfe von Einkristalluntersuchungen bestimmt werden konnten, wobei allerdings auf der Basis der Biltz'schen Rauminkremente Zweifel an den angegebenen Zusammen-

setzungen aufkommen. In den Systemen Natrium/(Rhodium beziehungsweise Iridium)/Wasserstoff sind bisher keine Verbindungen bekannt geworden.

Uns gelang die Synthese der ternären Hydride  $\text{Na}_3\text{RhH}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{IrH}_6$  und  $\text{Li}_3\text{IrH}_6$ . Im folgenden soll über diese Hydride berichtet werden.

## 2. Synthese

Als Ausgangssubstanzen für die Synthese ternärer Hydride dienten die binären Alkalimetallhydride, Rhodium beziehungsweise Iridium und Wasserstoff.

Das verwendete Natriumhydrid konnte über eine Umsetzung des Metalls (Alfa Products, angegebener Reinheitsgrad 99,95%) mit hochreinem Wasserstoff (Eisen-Titan-Wasserstoffspeicher, angegebener Reinheitsgrad 99,99999%) bei einer Temperatur von 800 K, einem Druck von 3 bar und einer Reaktionszeit von 5 Tagen in einem Stahlautoklaven gewonnen werden. Das Lithiumhydrid wurde von der Firma Ventron (angegebener Reinheitsgrad 98%) bezogen. Rhodium und Iridium (Alfa Products, angegebener Reinheitsgrad 99,95%) wurden als Pulver eingesetzt.

Zur Darstellung der ternären Alkalimetallrhodium- und Alkalimetalliridiumhydride wurden Gemenge aus Alkalimetallhydrid und Übergangsmetallpulver im molaren Verhältnis von 4:1 (Natriumverbindungen) beziehungsweise 8:1 (Lithiumverbindung) in einer Wasserstoffatmosphäre umgesetzt. Die Reaktionstemperaturen lagen zwischen 630 K und 770 K bei einer Aufheizrate von 5 Grad pro Minute, die Versuchszeiten betrugen 6–12 Stunden. Die erhaltenen Reaktionsprodukte fielen als farblose Pulver an und erwiesen sich als extrem empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Die benutzten Versuchsanordnungen zur Darstellung der Hydride und zu ihrer Handhabung sind in einer früheren Mitteilung detailliert beschrieben [4].

Die bei den Neutronenbeugungsexperimenten eingesetzten Deuteride konnten nach einem analogen Verfahren synthetisiert werden.

## 3. Strukturuntersuchungen und Diskussion der Ergebnisse

Die Hydride  $\text{Na}_3\text{RhH}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{IrH}_6$  und  $\text{Li}_3\text{IrH}_6$  fielen als farblose, feinkristalline Produkte an. Röntgenographische Untersuchungen sowie Neutronenbeugungsexperimente, bei denen die entsprechenden Deuteride eingesetzt wurden, ergaben, daß alle Verbindungen im gleichen Strukturtyp kristallisieren.

Röntgenographische Untersuchungen nach dem Guinierverfahren lieferten Diagramme, die sich orthorhombisch indizieren ließen. Die beobachteten systematischen Auslöschungen führten zur höchstsymmetrischen Raumgruppe  $Pnma$ . Zur Bestimmung der Atomlageparameter wurden die Intensitäten mit Hilfe eines Röntgenpulverdiffraktometers (Stadi, Fa. Stoe, Darmstadt) vermessen. Über die Abfolge der Intensitäten konnten die Lageparameter sowohl der Rhodium- beziehungsweise Iridiumatome als auch der Natriumatome

bestimmt werden, während die Atompositionen der Lithium- und Wasserstoffatome nicht ermittelt werden konnten. Die röntgenographisch gefundenen Gitterkonstanten der drei Hydride und Deuteride sind in Tabelle 1 und die erhaltenen Strukturparameter, die bei der vollständigen Strukturbestimmung innerhalb der Fehlergrenzen bestätigt werden konnten, in Tabelle 2 zusammengestellt.

Zur vollständigen Bestimmung der Atomanordnungen wurden elastische Neutronenbeugungsexperimente an den drei Deuteriden am TAS I (Dreiachsenspektrometer) des DR 3 im Risø National Laboratory in Roskilde, Dänemark, durchgeführt. Die beiden Verbindungen  $\text{Na}_3\text{RhD}_6$  und  $\text{Na}_3\text{IrD}_6$  wurden zusätzlich am HRPD (hochauflösendes Flugzeitspektrometer) der Spallationsquelle ISIS im Rutherford Appleton Laboratory in Didcot, Großbritannien, vermessen. Als Probenbehälter dienten für die Untersuchungen am TAS I Aluminiumröhrchen (Durchmesser 8 mm ( $\text{Na}_3\text{RhD}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{IrD}_6$ ) bzw. 6 mm ( $\text{Li}_3\text{IrD}_6$ ), Länge 35 mm, Wandstärke 0,05 mm) bzw. für die Messungen am HRPD Flachpräparatehalter mit Vanadiumfenstern (Probenraum 30 mm  $\times$  15 mm  $\times$  5 mm, Vanadiumwandstärke 0,127 mm), in die die Substanzen unter

TABELLE 1

$\text{Na}_3\text{RhX}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{IrX}_6$  und  $\text{Li}_3\text{IrX}_6$  ( $\text{X} \equiv \text{H}$  oder  $\text{D}$ ); Gitterkonstanten aus röntgenographischen Untersuchungen bei Raumtemperatur (Standardabweichungen in Klammern)

	$\text{Na}_3\text{RhH}_6$	$\text{Na}_3\text{RhD}_6$	$\text{Na}_3\text{IrH}_6$	$\text{Na}_3\text{IrD}_6$	$\text{Li}_3\text{IrH}_6$	$\text{Li}_3\text{IrD}_6$
$a$ (Å)	9,378(1)	9,355(1)	9,377(1)	9,359(1)	8,495(3)	8,492(1)
$b$ (Å)	5,285(1)	5,274(1)	5,288(1)	5,275(1)	4,800(2)	4,792(1)
$c$ (Å)	9,598(2)	9,572(2)	9,599(2)	9,582(1)	8,545(3)	8,526(1)

TABELLE 2

$\text{Na}_3\text{RhH}_6$  und  $\text{Na}_3\text{IrH}_6$ ; Ergebnisse der Untersuchungen zur Struktur über röntgenographische Pulverdiffraktometermessungen bei Raumtemperatur ( $\lambda = 1,54056$  Å)

	$\text{Na}_3\text{RhH}_6$			$\text{Na}_3\text{IrH}_6$		
Raumgruppe	$Pnma$			$Pnma$		
$Z$	4			4		
M in (4c)						
$x \frac{1}{2} z$	0,2234(7)	$\frac{1}{2}$	0,9028	0,2238(4)	$\frac{1}{2}$	0,9053
Na1 in (4c)						
$x \frac{1}{2} z$	0,052(3)	$\frac{1}{2}$	0,624(3)	0,051(3)	$\frac{1}{2}$	0,626(3)
Na2 in (4c)						
$x \frac{1}{2} z$	0,396(3)	$\frac{1}{2}$	0,532(3)	0,389(3)	$\frac{1}{2}$	0,538(3)
Na3 in (4c)						
$x \frac{1}{2} z$	0,212(3)	$\frac{1}{2}$	0,250(3)	0,221(3)	$\frac{1}{2}$	0,261(3)
$B_{\text{ov}}$ (Å <sup>2</sup> )	6,8(2)			5,9(9)		
Zahl der Reflexe	100			170		
$R$ -Wert	0,085			0,068		

Argon eingefüllt und die anschließend mit einer Dichtung aus Indiumdraht verschlossen wurden.

Eine Gegenüberstellung der am TAS I sowie am HRPD gemessenen Neutronenbeugungsdiagramme bei Raumtemperatur am Beispiel  $\text{Na}_3\text{RhD}_6$  zeigt Abb. 1. Der Untergrund wurde in beiden Diagrammen für die Skizze geglättet. Die Meßzeiten betrugen 24 Stunden am TAS I beziehungsweise 12 Stunden am HRPD. Die Abbildung zeigt, daß die am TAS I erhaltenen koinzidierenden Reflexe bei entsprechenden Untersuchungen am HRPD (1 m Probenposition) aufgespalten sind. Das Neutronenbeugungsdiagramm gemessen am TAS I liefert dagegen zusätzliche Informationen bei hohen d-Werten, denn am hochauflösenden Pulverdiffraktometer HRPD führt im d-Bereich  $> 3 \text{ \AA}$  bei unverändert kurzer 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.

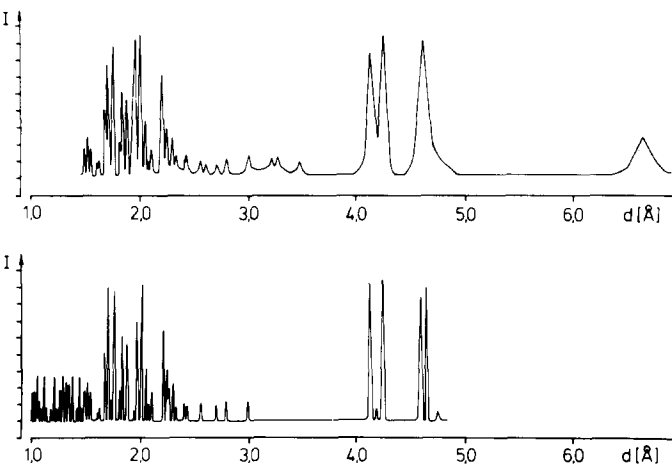


Abb. 1. Vergleich der Neutronenbeugungsdiagramme von  $\text{Na}_3\text{RhD}_6$ , gemessen am TAS I (oben) und am HRPD (unten) bei 295 K.

TABELLE 3

$\text{Na}_3\text{RhD}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{IrD}_6$  und  $\text{Li}_3\text{IrD}_6$ ; Gitterkonstanten aus Neutronenbeugungsexperimenten (Standardabweichungen in Klammern)

	$\text{Na}_3\text{RhD}_6$			$\text{Na}_3\text{IrD}_6$			$\text{Li}_3\text{IrD}_6$
	295 K		11 K	295 K		11 K	295 K
	HRPD	TAS I	TAS I	HRPD	TAS I	TAS I	TAS I
a (Å)	9,3512(4)	9,351(2)	9,294(2)	9,3520(6)	9,352(2)	9,303(2)	8,480(3)
b (Å)	5,2703(3)	5,274(1)	5,234(1)	5,2711(5)	5,274(1)	5,236(1)	4,788(2)
c (Å)	9,5780(5)	9,591(2)	9,556(2)	9,5872(6)	9,574(2)	9,551(2)	8,521(3)

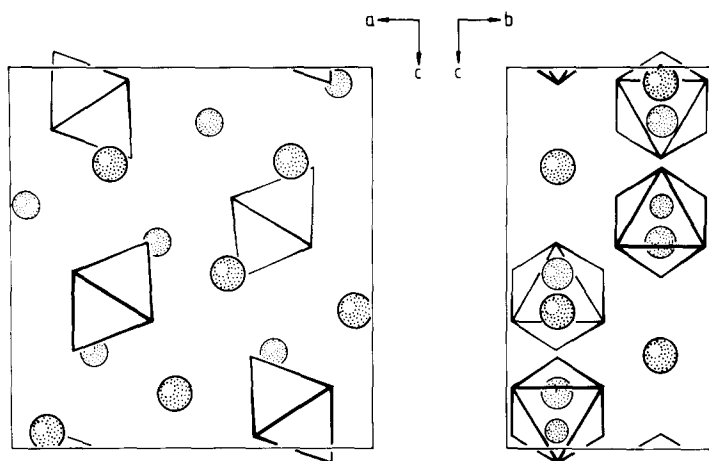


Abb. 2. Projektionen der Atomanordnung von  $\text{Na}_3\text{RhD}_6$  entlang  $[0\ 1\ 0]$  (links) und  $[1\ 0\ 0]$  (rechts). Dargestellt sind die  $[\text{RhD}_6]^{3-}$ -Oktaeder und die  $\text{Na}^+$ -Ionen. Die verschiedenen Höhen der  $\text{Na}^+$ -Ionen sind durch Variation der Kreisgröße und die der  $[\text{RhD}_6]^{3-}$ -Oktaeder durch unterschiedliche Strichstärke gekennzeichnet. Über eine gedachte, rechtwinklig zueinander gestellte Anordnung der beiden Bilder erhält man die dreidimensionale Struktur.

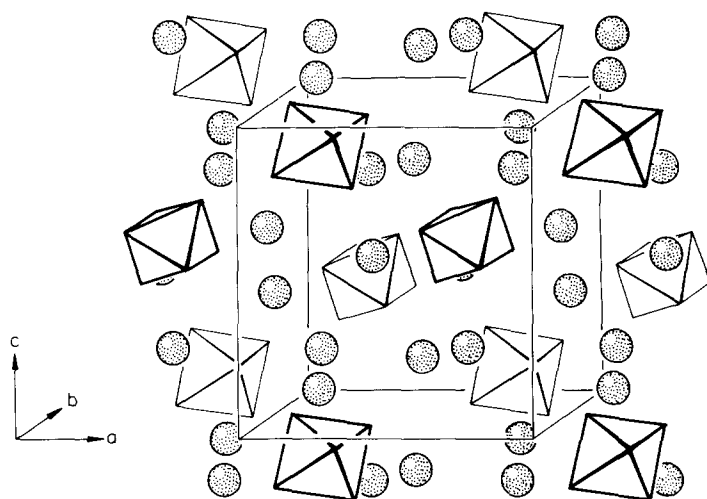


Abb. 3. Perspektivische Darstellung der Atomanordnung von  $\text{Na}_3\text{RhD}_6$ . Dargestellt sind die  $[\text{RhD}_6]^{3-}$ -Oktaeder und die  $\text{Na}^+$ -Ionen.

Die vollständige Aufklärung der Kristallstrukturen war nur möglich durch Kombination der am HRPD und am TAS I durchgeführten Neutronenbeugungsexperimente, da auf diese Weise genügend nicht koinzidierende Reflexe und zusätzliche Informationen bei hohen d-Werten zur Verfügung standen. Die Auswertung der Meßdaten erfolgte mit Hilfe des Programms Genie [5] sowie des X-Ray-Programm-Systems [6]. Patterson- und Fouriersynthesen

TABELLE 4

$\text{Na}_3\text{RhD}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{IrD}_6$  und  $\text{Li}_3\text{IrD}_6$ ; Ergebnisse der Untersuchungen zur Struktur über Neutronenbeugungsexperimente am TAS I (Raumgruppe  $Pnma$ ,  $Z = 4$ ,  $M \equiv \text{Rh}$  oder  $\text{Ir}$ ,  $A \equiv \text{Li}$  oder  $\text{Na}$ )

	$\text{Na}_3\text{RhD}_6$		$\text{Na}_3\text{IrD}_6$		$\text{Li}_3\text{IrD}_6$
	295 K	11 K	295 K	11 K	295 K
Zahl der Reflexe	100	100	100	100	64
$2\theta$ -Bereich (Grad)	10,0–89,0	8,0–88,0	6,0–97,5	6,0–89,0	6,0–99,9
Wellenlänge (Å)	2,0198	2,0198	2,0094	2,0198	2,0094
M in $4c$					
$x$	0,2234(7)	0,218(1)	0,2238(4)	0,220(1)	0,223(1)
$y$	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
$z$	0,903	0,904	0,905	0,901	0,900
A1 in $4c$					
$x$	0,050(4)	0,047(4)	0,044(5)	0,052(3)	0,049(7)
$y$	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
$z$	0,642(4)	0,630(3)	0,654(4)	0,650(3)	0,595(7)
A2 in $4c$					
$x$	0,400(3)	0,408(3)	0,388(4)	0,381(3)	0,363(8)
$y$	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
$z$	0,547(4)	0,534(4)	0,551(5)	0,555(3)	0,524(9)
A3 in $4c$					
$x$	0,224(4)	0,217(3)	0,231(5)	0,223(3)	0,224(8)
$y$	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
$z$	0,258(4)	0,263(4)	0,249(6)	0,243(4)	0,254(9)
D1 in $8d$					
$x$	0,329(1)	0,331(1)	0,332(1)	0,332(1)	0,339(1)
$y$	0,476(2)	0,475(2)	0,476(3)	0,476(2)	0,487(3)
$z$	0,968(1)	0,968(1)	0,970(2)	0,968(1)	0,967(2)
D2 in $8d$					
$x$	0,110(1)	0,106(1)	0,110(2)	0,107(1)	0,101(2)
$y$	0,466(2)	0,469(2)	0,474(3)	0,476(2)	0,488(3)
$z$	0,837(1)	0,836(1)	0,841(2)	0,838(1)	0,825(2)
D3 in $4c$					
$x$	0,126(2)	0,122(2)	0,119(3)	0,118(2)	0,110(2)
$y$	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
$z$	0,044(2)	0,044(2)	0,042(3)	0,036(2)	0,065(3)
D4 in $4c$					
$x$	0,323(2)	0,307(2)	0,315(3)	0,322(2)	0,340(2)
$y$	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
$z$	0,760(2)	0,751(2)	0,756(3)	0,758(2)	0,744(3)
$B_{\text{ov}}(\text{\AA}^2)$	1,7(2)	0,2(2)	2,0(2)	0,3(2)	1,4(2)
$R$ -Wert	0,087	0,090	0,087	0,092	0,076

TABELLE 5

$\text{Na}_3\text{RhD}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{IrD}_6$  und  $\text{Li}_3\text{IrD}_6$ ; ausgewählte interatomare Abstände (Å) (Standardabweichungen in Klammern) aus Neutronenbeugungsexperimenten (die nicht aufgelisteten A–A -, A–M - und D–D - Abstände liegen im erwarteten Bereich, M  $\equiv$  Rh oder Ir, A  $\equiv$  Li oder Na)

	$\text{Na}_3\text{RhD}_6$		$\text{Na}_3\text{IrD}_6$		$\text{Li}_3\text{IrD}_6$
	295 K	11 K	295 K	11 K	295 K
M–D1	1,67 (1)2 $\times$	1,69 (1)2 $\times$	1,68 (1)2 $\times$	1,69 (1)2 $\times$	1,61 (1)2 $\times$
M–D2	1,68 (1)2 $\times$	1,68 (1)2 $\times$	1,70 (2)2 $\times$	1,70 (1)2 $\times$	1,67 (2)2 $\times$
M–D3	1,63 (2)1 $\times$	1,61 (2)1 $\times$	1,64 (3)1 $\times$	1,66 (2)1 $\times$	1,70 (2)1 $\times$
M–D4	1,66 (2)1 $\times$	1,68 (2)1 $\times$	1,66 (3)1 $\times$	1,60 (2)1 $\times$	1,66 (2)1 $\times$
A1–D1	2,48 (3)2 $\times$	2,40 (3)2 $\times$	2,56 (4)2 $\times$	2,50 (3)2 $\times$	1,92 (5)2 $\times$
A1–D1	2,61 (3)2 $\times$	2,51 (3)2 $\times$	2,60 (4)2 $\times$	2,62 (3)2 $\times$	2,18 (5)2 $\times$
A1–D2	2,26 (3)2 $\times$	2,34 (3)2 $\times$	2,23 (4)2 $\times$	2,21 (3)2 $\times$	2,31 (5)2 $\times$
A1–D3	3,92 (4)1 $\times$	4,02 (3)1 $\times$	3,78 (5)1 $\times$	3,74 (3)1 $\times$	3,76 (5)2 $\times$
A1–D4	2,32 (4)1 $\times$	2,50 (4)1 $\times$	2,31 (5)1 $\times$	2,31 (3)1 $\times$	2,24 (6)1 $\times$
A1–D4	2,79 (4)1 $\times$	2,68 (4)1 $\times$	2,72 (5)1 $\times$	2,72 (3)1 $\times$	2,78 (6)1 $\times$
A2–D1	2,69 (3)2 $\times$	2,72 (3)2 $\times$	2,63 (3)2 $\times$	2,58 (3)2 $\times$	2,18 (6)2 $\times$
A2–D2	2,51 (3)2 $\times$	2,40 (3)2 $\times$	2,48 (4)2 $\times$	2,52 (3)2 $\times$	2,13 (6)2 $\times$
A2–D2	2,53 (3)2 $\times$	2,50 (3)2 $\times$	2,60 (4)2 $\times$	2,62 (3)2 $\times$	2,65 (7)2 $\times$
A2–D3	2,29 (4)1 $\times$	2,12 (3)1 $\times$	2,34 (5)1 $\times$	2,37 (3)1 $\times$	2,23 (7)1 $\times$
A2–D3	2,648(3)2 $\times$	2,634(4)2 $\times$	2,639(2)2 $\times$	2,624(3)2 $\times$	2,43 (1)2 $\times$
A2–D4	2,17 (4)1 $\times$	2,28 (4)1 $\times$	2,08 (5)1 $\times$	2,02 (3)1 $\times$	1,88 (8)1 $\times$
A3–D1	2,53 (3)2 $\times$	2,47 (3)2 $\times$	2,63 (5)2 $\times$	2,63 (3)2 $\times$	2,27 (7)2 $\times$
A3–D1	3,18 (4)2 $\times$	3,23 (4)2 $\times$	3,07 (5)2 $\times$	3,05 (4)2 $\times$	2,87 (7)2 $\times$
A3–D2	2,29 (2)2 $\times$	2,31 (3)2 $\times$	2,26 (4)2 $\times$	2,32 (3)2 $\times$	2,04 (6)2 $\times$
A3–D3	2,25 (4)1 $\times$	2,27 (4)1 $\times$	2,24 (6)1 $\times$	2,21 (4)1 $\times$	1,88 (8)1 $\times$
A3–D4	2,673(6)2 $\times$	2,629(4)2 $\times$	2,673(9)2 $\times$	2,655(6)2 $\times$	2,46 (2)2 $\times$
M–M	5,274(1)2 $\times$	5,16 (1)2 $\times$	5,271(6)2 $\times$	5,21 (1)2 $\times$	4,788(2)2 $\times$
M–M	5,28 (1)2 $\times$	5,234(1)2 $\times$	5,274(1)2 $\times$	5,236(1)4 $\times$	4,79 (1)2 $\times$
M–M	5,495(2)4 $\times$	5,480(2)4 $\times$	5,487(1)4 $\times$	5,473(1)2 $\times$	4,908(2)4 $\times$
M–M	5,520(1)2 $\times$	5,501(2)2 $\times$	5,538(1)2 $\times$	5,475(2)4 $\times$	4,951(2)2 $\times$

mit den am TAS I gemessenen integrierten Intensitäten, die mit Hilfe der am HRPD ermittelten Aufspaltung aufgeteilt worden waren, führten zur Bestimmung der Deuteriumpositionen. Die röntgenographisch gefundenen orthorhombischen Elementarzellen und die Raumgruppe  $Pnma$  konnten durch die Neutronenbeugungsexperimente bestätigt werden (vergleiche Tabellen 1 und 3). Die abschließende Strukturverfeinerung (vergleiche Tabelle 4) erfolgte über eine Profilanpassung der am TAS I gemessenen Neutronenbeugungsdiagramme mit Hilfe des Rietveld-Programms [7]. Für die Streulängen wurden folgende Werte verwendet: Rh, 5,88 fm; Ir, 10,6 fm; Na, 3,63 fm; Li, –2,03 fm; D, 6,674 fm.

Charakteristisch für die gefundenen Atomanordnungen sind isolierte, nahezu reguläre  $[\text{MH}_6]^{3-}$ -Oktaeder, die durch die Alkalimetallionen separiert werden (vergleiche Abb. 2 und 3). Die Atomabstände in den  $[\text{MH}_6]^{3-}$ -Baugruppen gemessen über die Deuteride liegen für die drei Verbindungen

im Mittel bei 1,66 Å (vergleiche Tabelle 5). Die ermittelten Übergangsmetallabstände mit 4,79 Å bis 4,95 Å ( $\text{Li}_3\text{IrH}_6$ ) und 5,16 Å bis 5,52 Å ( $\text{Na}_3\text{RhH}_6$  und  $\text{Na}_3\text{IrH}_6$ ) zeigen, daß Wechselwirkungen zwischen den Rhodium- beziehungsweise Iridiumatomen ausgeschlossen werden können, während solche im System Lithium/Rhodium/Wasserstoff, in dem uns kürzlich die vollständige Strukturaufklärung von  $\text{Li}_3\text{RhH}_4$  gelang [8], mit 3,88 Å offensichtlich existieren.

Um zu prüfen, ob in Abhängigkeit von der Temperatur Phasenumwandlungen auftreten, wurden Neutronenbeugungsexperimente bei 11 K an  $\text{Na}_3\text{RhD}_6$  und  $\text{Na}_3\text{IrD}_6$  durchgeführt. Die erhaltenen Neutronenbeugungsprofile entsprachen jedoch denen bei Raumtemperatur. Die ermittelten Strukturdaten sind in den Tabellen 3 und 4 enthalten. Ergänzend wurden röntgenographische Untersuchungen im Temperaturbereich von 9 K bis 670 K durchgeführt. Auch hier konnten keine Anzeichen einer Phasenumwandlung in Abhängigkeit von der Temperatur festgestellt werden.

## Dank

Wir danken dem Bundesminister für Forschung und Technologie sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Beim Risø National Laboratory, Roskilde, Dänemark, und beim Rutherford Appleton Laboratory, Didcot, Großbritannien, bedanken wir uns für die zur Verfügung gestellte Meßzeit. Außerdem möchten wir uns für die Hilfe bei der Durchführung der Neutronenbeugungsexperimente am HRPD, RAL, Großbritannien, bei Herrn R. M. Ibberson und am TAS I, RNL, Dänemark, bei Herrn Dr. K. N. Clausen und Herrn Dr. P. Müller herzlich bedanken. Herrn Dr. J. Huster sei herzlich für die Durchführung der röntgenographischen Messungen am Pulverdiffraktometer gedankt.

## Literatur

- 1 A. F. Graefe und R. K. Robeson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 (1967) 2917.
- 2 S. K. Varma, F. C. Chang und C. B. Magee, *J. Less-Common Met.*, 60 (1978) P47.
- 3 L. B. Lundberg, D. T. Cromer und C. B. Magee, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 400.
- 4 W. Bronger, G. Auffermann und P. Müller, *J. Less-Common Met.*, 142 (1988) 243.
- 5 W. I. F. David, M. W. Johnson, K. J. Knowles, C. M. Moreton-Smith, G. D. Crosbie, E. P. Campbell, S. P. Graham und J. S. Lyall, *Rutherford Appleton Laboratory Rep.*, 86-102, 1986.
- 6 J. H. Steward, F. A. Kundell und J. C. Baldwin, *The X-Ray System of Crystallography Programs*, Computer Science Center, University of Maryland, 1972.
- 7 H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, 2 (1969) 65.
- 8 W. Bronger, P. Müller, J. Kowalczyk und G. Auffermann, *J. Alloys Comp.*, 176 (1991) 263.