

Synthese und Struktur von Li_3RhH_4 , einem ternären Hydrid mit planaren $[\text{RhH}_4]^{3-}$ -Baueinheiten

W. Bronger, P. Müller, J. Kowalczyk und G. Auffermann

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

(Eingegangen am 8. Juni 1991)

Zusammenfassung

Die Synthese des ternären Rhodiumhydrids Li_3RhH_4 gelingt durch Umsetzung von Lithiumhydrid mit feinverteiltem Rhodium in einer hochreinen Wasserstoffatmosphäre. Röntgenographische Untersuchungen an pulverförmigen Proben und ein elastisches Neutronenbeugungsexperiment an der deuterierten Verbindung führten zur Strukturaufklärung. Charakteristisch für die orthorhombische Struktur (Raumgruppe: $Cmcm$; $a = 3,883(1)$ Å; $b = 9,022(2)$ Å; $c = 8,891(2)$ Å; $Z = 4$) sind planare $[\text{RhH}_4]^{3-}$ -Baueinheiten. Die kurzen Abstände zwischen den Baugruppen weisen auf Wechselwirkungen zwischen den Rhodiumatomen hin.

Abstract

The ternary rhodium hydride Li_3RhH_4 was synthesized by the reaction of lithium hydride with finely divided rhodium powder in a pure hydrogen atmosphere. The crystal structure was determined by X-ray investigations on powdered samples and an elastic neutron diffraction experiment on the deuterated compound. The orthorhombic structure (space group: $Cmcm$; $a = 3,883(1)$ Å; $b = 9,022(2)$ Å; $c = 8,891(2)$ Å; $Z = 4$) is characterized by planar $[\text{RhH}_4]^{3-}$ -groups. The short distances between these groups are evidence of interactions between the rhodium atoms.

1. Einleitung

Über einige ternäre Alkalimetallrhodium- und Alkalimetalliridiumhydride der Zusammensetzung $A_3\text{MH}_6$ ($A = \text{Li}$ oder Na ; $M = \text{Rh}$ oder Ir) konnten wir bereits berichten. Charakteristisch für ihre Strukturen sind isolierte $[\text{MH}_6]^{3-}$ -Oktaeder, die durch die Alkalimetallionen separiert werden [1].

Erste Hinweise auf die Existenz weiterer ternärer Lithiumrhodiumhydride ergaben bereits 1972 veröffentlichte Ergebnisse. Danach sollen bei Umsetzungen von Lithium oder Lithiumhydrid mit Rhodium in einer Wasserstoffbeziehungsweise Inertgasatmosphäre Verbindungen der Zusammensetzungen Li_4RhH_5 und Li_4RhH_4 [2] entstehen. Röntgenographische Untersuchungen an

Einkristallen führten zur Bestimmung der Rhodiumatomlagen. In Li_4RhH_4 konnten außerdem die Lithiumpositionen ermittelt werden, während die Lagen der Wasserstoffatome nur ungenau bestimmt werden konnten. In Li_4RhH_5 konnten weder die Lithium- noch die Wasserstoffatomlagen eindeutig bestimmt werden, da die Einkristalle verzwilligt waren. Die Lagen wurden deshalb in Analogie zu der Struktur von Li_4RhH_4 und aufgrund von geometrischen Betrachtungen postuliert, da die durchgeführten Neutronenbeugungsexperimente nicht ausgewertet werden konnten. Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen lassen allerdings auf der Basis der Biltz'schen Rauminkremente Zweifel an den angegebenen Zusammensetzungen der beiden Hydride aufkommen, da das Molvolumen der wasserstoffreichen Phase kleiner ist als das der wasserstoffärmeren Phase (Li_4RhH_5 : $V_m = 46,9 \text{ cm}^3$ und Li_4RhH_4 : $V_m = 49,8 \text{ cm}^3$).

Wir haben die Versuche wiederholt und erhielten dabei neben binären intermetallischen Phasen ausschließlich eine Verbindung der Zusammensetzung Li_3RhH_4 , über die im Folgenden berichtet werden soll.

2. Synthese

Als Ausgangssubstanzen für die Synthese von Li_3RhH_4 dienten Lithiumhydrid (Firma Ventron, angegebener Reinheitsgrad 98%), Rhodium in Pulverform (Firma Alfa Products, angegebener Reinheitsgrad 99,95%) und hochreiner Wasserstoff (Eisen–Titan–Wasserstoffspeicher, angegebener Reinheitsgrad 99,9999%).

Zur Darstellung des ternären Lithiumrhodiumhydrids wurden Gemenge aus LiH und Rhodium im molaren Verhältnis von 4:1 in einer Wasserstoffatmosphäre umgesetzt. Die Reaktionstemperatur lag bei 870 K bei einer Aufheizrate von 5 Grad pro Minute, die Reaktionszeit betrug 30 Minuten. Die erhaltenen Reaktionsprodukte fielen als metallisch glänzende Pulver an und erwiesen sich als empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit. Die benutzten Versuchsanordnungen zur Darstellung der Hydride und zu ihrer Handhabung sind in einer früheren Mitteilung detailliert beschrieben [3].

Das bei dem Neutronenbeugungsexperiment eingesetzte Deuterid konnte nach einem analogen Verfahren synthetisiert werden.

3. Strukturuntersuchungen und Diskussion der Ergebnisse

Li_3RhH_4 fiel als feinkristallines Produkt an, so daß alle Untersuchungen an pulverförmigen Proben durchgeführt werden mußten. Röntgenographische Untersuchungen sowie ein Neutronenbeugungsexperiment, bei dem das entsprechende Deuterid eingesetzt wurde, führten zur vollständigen Bestimmung der Kristallstruktur.

Röntgenographische Untersuchungen nach dem Guinierverfahren lieferten Diagramme, die sich orthorhombisch indizieren ließen. Die beobachteten

systematischen Auslöschen ergaben als höchstsymmetrische Raumgruppe $Cmcm$. Zur Bestimmung der Atomlageparameter wurden die Intensitäten mit Hilfe eines Röntgenpulverdiffraktometers (Stadi, Fa. Stoe, Darmstadt) vermessen. Über die Abfolge der Intensitäten konnten die Lageparameter der Rhodiumatome bestimmt werden, während die Atompositionen der Lithium- und Wasserstoffatome nicht ermittelt werden konnten. Unsere röntgenographischen Untersuchungen zeigten, daß sowohl die gefundenen Gitterkonstanten als auch die Rhodiumatomlageparameter innerhalb der Fehlergrenzen mit denen in der Literatur für das Hydrid Li_4RhH_5 [2] angegebenen Werten identisch sind (vergleiche Tabelle 1).

Zur vollständigen Bestimmung der Atomanordnungen wurde ein elastisches Neutronenbeugungsexperiment mit dem Deuterid am TAS III (Pulverdiffraktometer) des DR 3 im Risø National Laboratory in Roskilde, Dänemark, durchgeführt. Als Probenbehälter diente ein Aluminiumröhrenchen (Durchmesser: 6 mm; Länge: 30 mm; Wandstärke: 0,05 mm), in das die Substanz unter Argon eingefüllt und das anschließend mit einer Dichtung aus Indiumdraht verschlossen wurde.

Die Auswertung der Meßdaten erfolgte mit Hilfe des X-Ray-Programm-Systems [4]. Patterson- und Fouriersynthesen mit den am TAS III gemessenen integrierten Intensitäten führten zur vollständigen Strukturbestimmung, dabei wurden durch das Neutronenbeugungsexperiment die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen innerhalb der Fehlergrenzen bestätigt, zusätzlich aber die Lithium- und Wasserstoffatomlagen bestimmt. Die erhaltenen Strukturparameter sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Für die Streulängen wurden folgende Werte verwendet: Rh: 5,88 fm; Li: -2,03 fm; D: 6,674 fm.

Charakteristisch für die gefundene Atomanordnung sind planare $[RhD_4]^{3-}$ -Baugruppen (vergleiche Abb. 1 und 2) mit einem mittleren Rh-D-Abstand von 1,77 Å (vergleiche Tabelle 3). Diese planaren $[MH_4]$ -Baugruppen sind

TABELLE 1

Ergebnisse der röntgenographischen Pulveruntersuchungen^a von Li_3RhH_4 und Li_3RhD_4 bei Raumtemperatur im Vergleich zu den Angaben der Einkristalluntersuchungen am "Li₄RhH₅" [2]

	Li_3RhH_4 ^b	"Li ₄ RhH ₅ " [2]	Li_3RhD_4 ^c
a (Å)	3,883(1)	3,880(4)	3,887(1)
b (Å)	9,022(2)	9,020(5)	8,982(1)
c (Å)	8,891(2)	8,895(6)	8,850(1)
Rh in (4c)			
$0 \ y \ 0,25$		$y = 0,2043(8)$	$y = 0,205(2)$
B (Å ²)		1,93(5)	2,4(7)
R -Wert		0,145	0,129

^aStandardabweichungen in Klammern.

^bRöntgenographische Untersuchungen nach dem Guinier-Verfahren (Cu $K\alpha_1$ -Strahlung).

^cRöntgenographische Untersuchungen mit dem Pulverdiffraktometer Stadi ($\lambda = 1,54056$ Å).

TABELLE 2

Li_3RhD_4 ; Ergebnisse der Untersuchungen zur Struktur^a über ein Neutronenbeugungsexperiment am TAS III bei Raumtemperatur

Zahl der Reflexe	47
2θ -Bereich (Grad)	15,0–75,0
Wellenlänge (Å)	1,4851
a (Å)	3,865(2)
b (Å)	8,968(6)
c (Å)	8,834(6)
Rh in 4c	
0 y 0,25	0 0,203(2) 0,25
B_{iso} (Å ²)	0,6(7)
Li1 in 8f	
0 y z	0 0,764(6) 0,074(6)
B_{iso} (Å ²)	1,7(1,2)
Li2 in 4c	
0 y 0,25	0 0,562(7) 0,25
B_{iso} (Å ²)	1,4(1,7)
D1 in 8f	
0 y z	0 0,055(1) 0,381(2)
B_{iso} (Å ²)	1,7(6)
D2 in 8f	
0 y z	0 0,355(2) 0,125(2)
B_{iso} (Å ²)	2,5(7)
R -Wert	0,105

^aRaumgruppe: $Cmcm$; $Z = 4$.

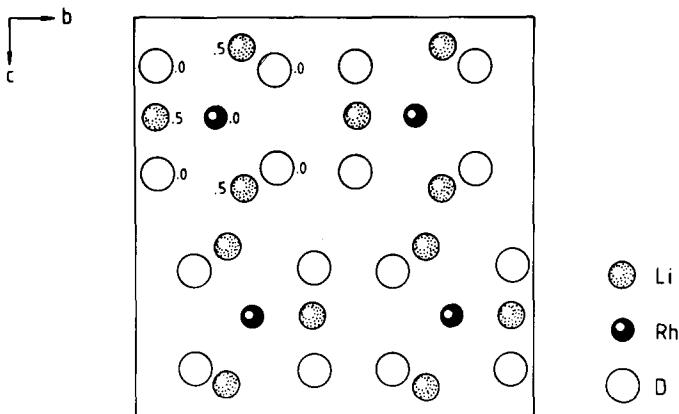


Abb. 1. Atomanordnung von Li_3RhD_4 in der Projektion entlang [100].

charakteristisch für d⁸-konfigurierte M-Atome und wurden erstmals im Na_2PtH_4 nachgewiesen [5]. Die ermittelten Rhodium–Rhodium-Abstände in Li_3RhD_4 mit 3,88 Å zeigen, daß offensichtlich Wechselwirkungen zwischen den Rh-

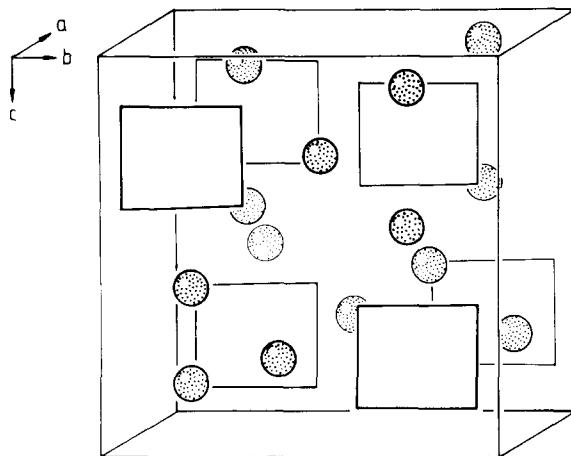


Abb. 2. Perspektivische Darstellung der Atomanordnung von Li_3RhD_4 . Dargestellt sind die planaren $[\text{RhD}_4]$ -Baueinheiten und die Lithiumatome, soweit sie nicht durch die $[\text{RhD}_4]$ -Baugruppen verdeckt werden.

TABELLE 3

Li_3RhD_4 ; interatomare Abstände (\AA)^a aus einem Neutronenbeugungsexperiment bei Raumtemperatur

Rh-D1	1,79(2)	2 ×	Rh-Li1	2,54(3)	4 ×
Rh-D2	1,75(2)	2 ×	Rh-Li2	2,31(4)	2 ×
Li1-D1	2,38(5)	1 ×	Li1-Li1	2,35(6)	2 ×
Li1-D1	2,60(5)	1 ×	Li1-Li2	2,39(7)	1 ×
Li1-D1	2,75(4)	2 ×			
Li1-D2	2,06(6)	1 ×	Li2-Li2	3,865(2)	2 ×
Li1-D2	2,15(2)	2 ×			
Li2-D1	2,25(1)	4 ×	D1-D1	2,29(3)	1 ×
Li2-D2	2,16(6)	2 ×	D1-D1	2,31(4)	1 ×
			D1-D2	2,61(1)	2 ×
			D1-D2	2,73(2)	1 ×
Rh-Rh	3,865(2)	2 ×	D2-D2	2,21(4)	1 ×

^aStandardabweichungen in Klammern.

diumatomen existieren, während solche in den bisher bekannten farblosen, ternären Alkalimetallrhodium- beziehungsweise Alkalimetalliridiumhydriden der Zusammensetzung $A_3\text{MH}_6$ mit 4,79 \AA (Li_3IrD_6) beziehungsweise 5,27 \AA (Na_3RhD_6 , Na_3IrD_6) [1] ausgeschlossen werden können. Dies ist im Einklang mit dem metallischen Glanz der Verbindung Li_3RhH_4 und mit der Beobachtung, daß beim Vergleich der Gitterkonstanten von Li_3RhH_4 und Li_3RhD_4 (vergleiche Tabelle 1) die a -Achse, welche den Rh-Rh-Abstand direkt wiedergibt, sich innerhalb der Standardabweichungen nicht ändert und somit die Volumenzunahme beim Hydrid sich ausschließlich in den b - und c -Werten bemerkbar macht.

Erhitzt man Li_3RhH_4 unter einem H_2 -Druck von 80 bar, so erhält man eine neue Verbindung. Röntgenographische Untersuchungen und ein Neutronenbeugungsexperiment zeigen, daß die Verbindung die Zusammensetzung Li_3RhH_6 hat [6] und isotyp zu den oben genannten ternären Hydriden der Zusammensetzung A_3MH_6 ist [1].

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, bedanken wir uns für die zur Verfügung gestellte Meßzeit.

Literatur

- 1 W. Bronger, M. Gehlen und G. Auffermann, *J. Alloys Comp.*, 176 (1991) 255.
- 2 L. B. Lundberg, D. T. Cromer und C. B. Magee, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 400.
- 3 W. Bronger, G. Auffermann und P. Müller, *J. Less-Common Met.*, 142 (1988) 243.
- 4 J. H. Steward, F. A. Kundell und J. C. Baldwin, *The X-Ray System of Crystallography Programs*, Computer Science Center, University of Maryland, 1972.
- 5 W. Bronger, P. Müller, D. Schmitz und H. Spittank, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 516 (1984) 35.
- 6 W. Bronger, M. Gehlen und G. Auffermann, unveröffentlicht.