

KOMPLEXE PLATINHYDRIDE A_2PtH_4 MIT $A \equiv Na, K, Rb$ ODER Cs

W. BRONGER, G. AUFFERMANN und P. MÜLLER

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Professor-Pirlet-Strasse 1, 5100 Aachen (B.R.D.)*

(Eingegangen am 29. Januar, 1988)

Zusammenfassung

Die Synthese der komplexen Platinhydride A_2PtH_4 gelingt durch Umsetzung der binären Alkalimetallhydride mit Platinschwamm in einer hochreinen Wasserstoffatmosphäre. Röntgenographische Untersuchungen an pulverförmigen Proben und Neutronenbeugungsexperimente an den deuterierten Verbindungen führten zur Strukturaufklärung. Die Atomordnung in den Hochtemperaturmodifikationen entspricht dem K_2PtCl_6 -Typ mit einer 2/3 Besetzung der Chlorpositionen mit Wasserstoff. Charakteristisch für die tetragonalen Strukturen der Tieftemperaturphasen sind geordnete planare $[PtH_4]^{2-}$ -Baueinheiten.

Summary

Complex platinum hydrides have been synthesized by the reaction of binary alkali-metal hydrides with platinum sponge in a hydrogen atmosphere. The crystal structure was determined by X-ray investigations on powdered samples and neutron diffraction experiments on the deuterated compounds. The high temperature modifications crystallize in the K_2PtCl_6 -type structure with hydrogen occupying two thirds of the chlorine positions. The tetragonal structures of the low temperature modifications are characterized by isolated, square planar $[PtH_4]^{2-}$ groups.

1. Einleitung

Über einige komplexe Alkalimetallplatinhydride A_2PtH_4 konnten wir bereits berichten. So ist die Struktur der Verbindung Na_2PtH_4 bei Raumtemperatur durch isolierte planare $[PtH_4]^{2-}$ -Gruppen charakterisiert und zeigt damit eine enge Verwandtschaft zum K_2PtCl_4 -Typ [1].

Für K_2PtH_4 wurde eine Struktur gefunden, in der, entsprechend dem K_2PtCl_6 -Typ, Wasserstoffatome mit einem Besetzungsfaktor 2/3 die oktaedrischen Ligandenpositionen um das Platinatom besetzen. In einer Tieftem-

peraturmodifikation existieren wiederum geordnete planare $[\text{PtH}_4]^{2-}$ -Baueinheiten [2].

Ergänzende Untersuchungen ergaben jetzt, dass entsprechende Hydride auch mit Rubidium und Caesium existieren, und dass der bei den ternären Platinhydriden mit K, Rb und Cs beobachtete Phasenübergang auch beim Na_2PtH_4 auftritt.

Im folgenden soll darüber zusammenfassend berichtet werden.

2. Synthesen

Als Ausgangssubstanzen für die Synthese ternärer Hydride dienen die binären Alkalimetallhydride, Platin und Wasserstoff.

Die Darstellung reiner Alkalimetallhydride erfolgte durch Umsetzung der Metalle in einem Stahlautoklaven mit sehr reinem Wasserstoff, der einer mit FeTiH_x gefüllten Stahlbombe [3] entnommen wurde. Für die eingesetzten Alkalimetalle wurden von den Herstellern folgende Reinheitsgrade angegeben: Natrium (Alfa Products, 99,95 %), Kalium (Koch-Light Laboratories Ltd., 99,97 %), Rubidium (Ventron, 99,99 %), Caesium (Merck, 99,98 %).

Abbildung 1 zeigt die zur Synthese der Alkalimetallhydride benutzten Versuchsanordnungen. Alle Apparaturen wurden vor Inbetriebnahme zur Entfernung von Feuchtigkeitsspuren mehrmals bei ca. 250 °C und 10^{-4} mbar ausgeheizt.

In der in Abb. 1(A) dargestellten geschlossenen Apparatur wurde die Glasampulle, in der sich das Alkalimetall befand, mit Hilfe des Manipulators geöffnet und das durch Erwärmen verflüssigte Metall in ein Korundschiffchen überführt. Dieses wurde in den Autoklaven geschoben, der danach über ein Kugelhahnventil verschlossen wurde. Zur Hydrierung wurde der Autoklav an die in Abb. 1(B) skizzierte Apparatur angeflanscht. Bei einem Wasserstoffdruck von 2 - 3 bar und einer Temperatur zwischen 510 und 540 °C betrug die Reaktionszeit ca. 5 Tage. Die Wasserstoffaufnahme konnte über das Manometer verfolgt werden. Zur Entnahme der Alkalimetallhydride diente die in Abb. 1(C) dargestellte Anordnung, in der nach Ankopplung des Autoklaven die farblosen watteartigen Alkalimetallhydride in verschliessbare Substanzrohre überführt wurden. Die bei den Neutronenbeugungsexperimenten eingesetzten Deuteride konnten nach einem analogen Verfahren synthetisiert werden.

Platin wurde als Platinschwamm eingesetzt, der über eine Reduktion mit Wasserstoff bei 220 °C aus $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ gewonnen werden konnte. Als Ausgangsmaterial diente Platinpulver der Firma Degussa (angegebener Reinheitsgrad 99,9 %).

Zur Darstellung der ternären Alkalimetall-Platinhydride wurden Gemenge aus Alkalimetallhydrid und Platinschwamm in Molverhältnissen von 3,5 : 1 bis 4:1 eingesetzt. Die eingesetzten binären Hydride und die erhaltenen ternären Hydride sind extrem empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Sie entzündeten sich spontan an der Luft. Aus diesem Grunde

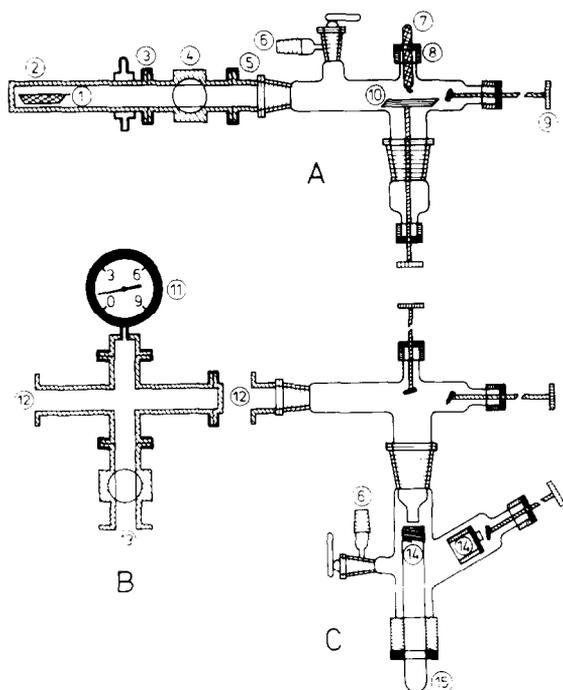


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Darstellung binärer Alkalimetallhydride: 1, Reaktions-Schiffchen; 2, Stahlautoklav mit Kühlmantel; 3, Kleinflanschverbindung mit Viton-Dichtung; 4, Kugelhahnventil mit Kleinflanschverbindung; 5, Anschluss für Vakuum/Argon; 6, Glas-Messing-Übergang; 7, Alkalimetall-Ampulle; 8, Glasgewindeverschraubung mit Teflon-Dichtung; 9, Manipulator mit V2A-Spitze; 10, Manipulator mit Hehebühne; 11, Manometer; 12, Anschluss für den Stahlautoklaven mit Kugelhahnventil; 13, Anschluss für Vakuum/Wasserstoff; 14, Glasgewindeverschraubung mit Verschlusskappe; 15, Substanzrohr.

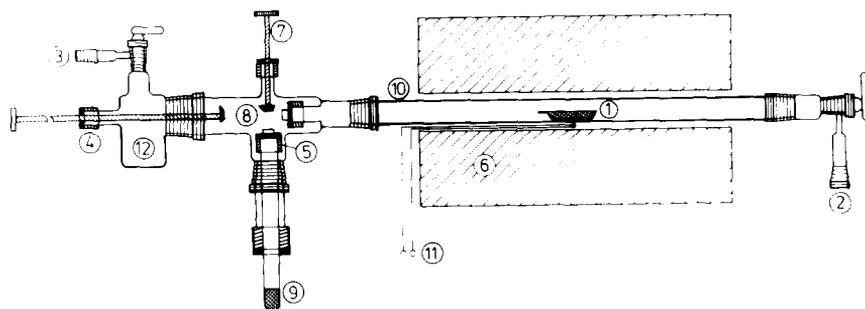


Abb. 2. Versuchsanordnung zur Darstellung ternärer Hydride: 1, Reaktions-Schiffchen; 2, Anschluss für Manometer; 3, Anschluss für Vakuum/Argon/Wasserstoff; 4, Glasgewinde-Verschraubung mit Teflon-Dichtung; 5, Glasgewinde-Verschraubung mit Verschlusskappe; 6, Reaktionsofen; 7, Manipulator; 8, Umfüllkammer; 9, Substanzrohr; 10, Reaktionsrohr; 11, Thermoelement.

wurde auch hier in abgeschlossenen Glasapparaturen gearbeitet (vergleiche Abb. 2). Zunächst wurde der sich in einem Korundschiffchen befindende Platinschwamm bei 250 °C im Vakuum ausgeheizt. Dann konnte mit einem Manipulator das Schiffchen aus der Ofenzone in die Glasapparatur transportiert werden. Dort wurde aus einem in der geschlossenen Apparatur zu öffnenden Substanzrohr das entsprechende Alkalimetallhydrid mit dem Platinschwamm vermischt. Das Gemenge wurde dann wiederum in ein Korundschiffchen gegeben, in die Ofenzone zurückgebracht und dann im abgeschlossenen System unter reinem Wasserstoff [3] erhitzt. Die Temperaturen betragen 320 bis 420 °C. Die Reaktionszeiten lagen bei 6 Stunden. Der Reaktionsverlauf konnte über ein angeschlossenes Manometer verfolgt werden, begonnen wurde bei einem Wasserstoffdruck um 0,8 bar. Eine Volumenbestimmung des Reaktionsraumes erlaubte Aussagen über die Zusammensetzung des entstandenen Hydrids.

3. Strukturbestimmungen

Die Hydride K_2PtH_4 , Rb_2PtH_4 und Cs_2PtH_4 fielen als farblose, feinkristalline Produkte an. Röntgenographische Untersuchungen sowie Neutronenbeugungsexperimente, bei denen die entsprechenden Deuteriumverbindungen eingesetzt wurden, ergaben, dass die Rubidium- und die Caesiumverbindung die gleiche Struktur wie die Kaliumverbindung besitzen [2]. Die Ergebnisse der Neutronenbeugungsexperimente, welche die röntgenographischen Messungen zur Bestimmung der Platin- und Alkalimetallatomlagen bestätigen, sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Deuteride K_2PtD_4 und Rb_2PtD_4 wurden am BER II im Hahn-Meitner-Institut, Berlin, vermessen. Eine Probe von Cs_2PtD_4 konnte am DR 3 im Risø National Laboratory, Dänemark, untersucht werden. Die Kaliumplatindeuteridprobe wurde unter Argon in ein Vanadiumröhrchen (Durchmesser: 8 mm, Länge: 35 mm, Wandstärke: 0,2 mm) abgefüllt, das anschliessend mit einer Dichtung aus Indiumdraht verschlossen wurde. Die Rubidium- und die Caesiumverbindung wurden entsprechend in Aluminiumröhrchen, (Durchmesser: 8 mm, Länge: 30 mm, Wandstärke: 0,05 mm), eingeschlossen. Für die Tieftemperaturmessungen wurde ein mit Heliumgas betriebener Closed-Cycle-Refrigerator verwendet, der ein Abkühlen der Proben bis 12 K erlaubte. Die Auswertung der Messdaten erfolgte über Patterson- und Fouriersynthesen sowie mit Hilfe des Rietveld-Programms [4]. Für die Streulängen wurden folgende Werte verwendet: K: 3,71 fm; Rb: 7,08 fm; Cs: 5,42 fm; Pt: 9,5 fm; D: 6,674 fm.

Zur Beantwortung der Frage, ob auch beim Na_2PtH_4 eine kubische Hochtemperaturphase existiert, die wiederum dem K_2PtCl_6 -Typ entspricht, wenn man in der gemittelten Struktur die Chlorpositionen über einen Besetzungsfaktor von 2/3 mit Wasserstoffatomen belegt, wurde eine röntgenographische Untersuchung mittels einer Guinier-Heizkamera durchgeführt. Bei 300 °C konnte dann auch der vermutete Phasenübergang gefunden werden.

Oberhalb dieser Temperatur existiert eine kubische Elementarzelle, in der die Natrium- und die Platinatome eine dem Flussspat entsprechende Atomordnung bilden. Erste, Neutronenbeugungsuntersuchungen zur Bestimmung der Wasserstoffatompositionen zeigen, dass die Atomordnung der im K_2PtCl_6 - Typ entspricht. Abbildung 3 zeigt den Verlauf der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur.

4. Diskussion der Ergebnisse

In Abbildung 4 sind die Atomanordnungen in der Hoch- und Tieftemperaturmodifikation des Kalium-, Rubidium- bzw. Caesiumplatinhydrids skizziert. Die gefundenen Atomabstände enthält Tabelle 2. Die Phasenumwandlungstemperatur sinkt von der Kalium- zur Caesiumverbindung (vergleiche Tabelle 1). Für die Annahme, dass die in der jeweiligen Hochtemperaturform gefundenen Wasserstoffpositionen nicht durch die Mittelung statischer Fehlorderungen der planaren, diamagnetischen $[PtH_4]^{2-}$ -Baugruppen zu-

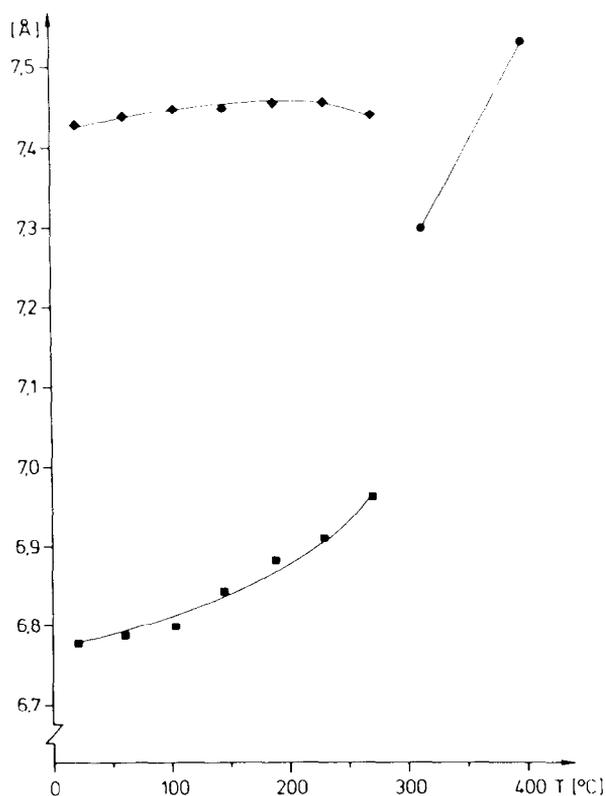


Abb. 3. Na_2PtH_4 , Verlauf der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur (Tieftemperaturmodifikation: $\blacklozenge \equiv a \cdot 2^{1/2}$, $\blacksquare \equiv c$; Hochtemperaturmodifikation: $\bullet \equiv a$).

TABELLE 1

A_2PtD_4 ($A \equiv K$ [2], Rb, Cs); Ergebnisse der Untersuchungen zur Struktur über Neutronbeugungsexperimente. ▶

	K_2PtD_4	
	295 K	15 K
a (Å)	8,025(1)	5,582(1)
c (Å)		8,085(2)
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$	$P4_2/mnm$
Z	4	2
Zahl der Reflexe	11	27
2θ -Bereich	25,20° - 105,00°	25,20° - 105,00°
Wellenlänge (Å)	2,397	2,397
A in	8c	4d
x	0,25	0,0
y	0,25	0,5
z	0,25	0,25
$B(\text{iso})$ (Å ²)	1,0(8)	0,8(7)
Pt in	4a	2a
x	0,0	0,0
y	0,0	0,0
z	0,0	0,0
$B(\text{iso})$ (Å ²)	0,4(5)	0,5(6)
D1 in	24e	4e
x	0,202(1)	0,0
y	0,0	0,0
z	0,0	0,195(2)
$B(\text{iso})$ (Å ²)	1,6(4)	1,3(5)
Besetzungsfaktor	2/3	1
D2 in		4f
x		0,201(2)
y		0,201(2)
z		0,0
$B(\text{iso})$ (Å ²)		1,1(5)
Besetzungsfaktor		1
R-Wert	0,026	0,038
Phasenumwandlungstemperatur	195 K	

stände kommen, sondern dass hier dynamische Effekte im Spiel sind, sprechen erste orientierende NMR-Messungen. Diese Messungen lieferten für K_2PtH_4 oberhalb der gefundenen Phasenumwandlungstemperatur ein scharfes ^1H -NMR-Signal, das sich unterhalb von 200 K stark verbreitert. Die Vergrößerung der Linienbreite mit fallender Temperatur ist offensichtlich durch Einschränkungen der Wasserstoffbewegungen bedingt, denkbar wäre zum Beispiel, dass die Struktur der Hochtemperaturphase durch einen

<i>Rb₂PtD₄</i>		<i>Cs₂PtD₄</i>	
295 K	16 K	295 K	12 K
8,384(1)	5,853(1) 8,380(2)	8,77(1)	6,114(9) 8,72 (2)
<i>Fm</i> 3 <i>m</i>	<i>P4</i> ₂ / <i>mnm</i>	<i>Fm</i> 3 <i>m</i>	<i>P4</i> ₂ / <i>mnm</i>
4	2	4	2
15	45	16	21
7,70° - 130,50°	7,70° - 130,50°	18,00° - 96,00°	10,00° - 66,10°
2,397	2,397	2,0077	2,0077
8c	4d	8c	4d
0,25	0,0	0,25	0,0
0,25	0,5	0,25	0,5
0,25	0,25	0,25	0,25
4,1(2)	1,6(5)	0,5(9)	2,1(1,6)
4a	2a	4a	2a
0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0
2,6(1)	0,5(5)	1,1(9)	2,5(1,7)
24e	4e	24e	4e
0,195(1)	0,0	0,184(3)	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,202(2)	0,0	0,181(3)
4,3(1)	2,1(6)	2,9(8)	4,2(1,7)
2/3	1	2/3	1
	4f		4f
	0,193(2)		0,186(3)
	0,193(2)		0,186(3)
	0,0		0,0
	1,5(5)		3,5(1,8)
	1		1
0,012	0,056	0,085	0,072
	170 K		150 K

Übergang zwischen drei senkrecht aufeinander angeordneten planaren [PtH₄]²⁻-Anordnungen zu erklären ist und dass dieser Übergang bei tiefen Temperaturen eingefroren wird. Weitere NMR-Untersuchungen sowie inelastische, inkohärente Neutronenstreuexperimente sollen hier tiefere Einblicke ermöglichen.

Na₂PtH₄ bzw. das entsprechende Deuterid kristallisieren in einem tetragonalen Strukturtyp, der sich von der Tieftemperaturform des K₂PtH₄-Typs

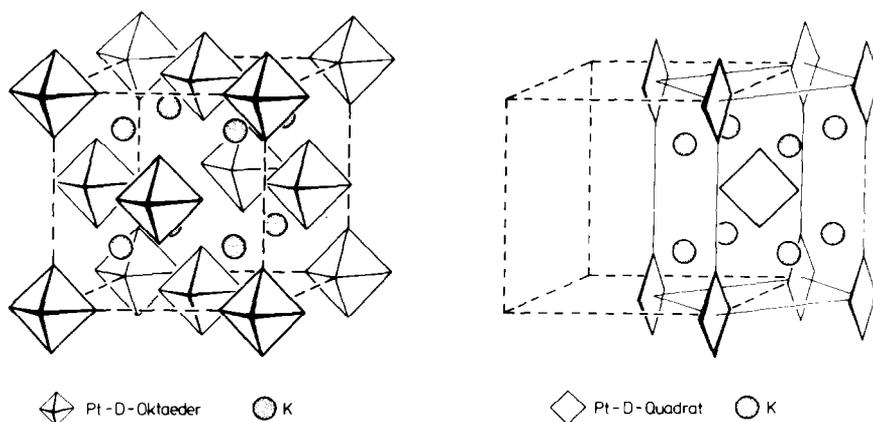


Abb. 4. A_2PtD_4 ($A \equiv K, Rb$ oder Cs), Atomanordnung in der Hoch- (links) und der Tieftemperaturmodifikation (rechts), die Deuteriumpositionen der Pt-D-Octaeder sind zu $2/3$ besetzt.

nur dadurch unterscheidet, dass die isolierten planaren $[PtD_4]^{2-}$ -Anionen parallel (001) orientiert sind [1]. Die bei Raumtemperatur gefundene Struktur der Natriumverbindung Na_2PtH_4 lässt sich mit den Strukturen der entsprechenden Verbindungen der schwereren Alkalimetallplatinhydride in eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung einbauen (vergleiche Abb. 5). Abbildung 6 zeigt die strukturelle Verwandtschaft der beiden Na_2PtH_4 -Modifikationen.

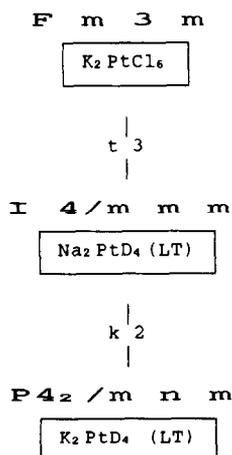


Abb. 5. Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen den Hoch- und Tieftemperaturphasen der ternären Alkalimetallplatinhydride (LT: Tieftemperaturmodifikation).

TABELLE 2
 A_2PtD_4 ($A \equiv K [2], Rb, Cs$); interatomare Abstände (Standardabweichungen in Klammern).

	K_2PtD_4			Rb_2PtD_4			Cs_2PtD_4				
	15 K			16 K			295 K				
	295 K	15 K	16 K	295 K	16 K	295 K	295 K	16 K	12 K		
Pt - D1	1,62(1)	1,57(2)	1,64(1)	2X	4X ^a	1,69(2)	2X	1,62(3)	4X ^a	1,58(3)	2X
Pt - D2		1,59(2)		2X		1,600(8)	2X			1,61(1)	2X
D1 - D1	2,29(2)	3,15(3)	2,32(2)	1X	2X ^a	3,39(3)	1X	2,28(4)	2X ^a	3,16(6)	1X
D1 - D1	3,24(2)		3,28(2)		1X			3,23(5)	1X		
D2 - D2		3,17(2)		1X		3,20(2)	1X			3,19(3)	1X
D1 - D2		2,23(1)		2X		2,33(1)	2X			2,24(2)	2X
A - D1	2,863(5)	2,827(3)	2,999(2)	4X	8X ^a	2,954(2)	4X	3,156(5)	8X ^a	3,116(8)	4X
A - D2		2,852(7)		4X		2,982(5)	4X			3,121(9)	4X
A - A	4,013(1)	3,947(1)	4,192(1)	4X	6X	4,139(1)	4X	4,387(5)	6X	4,323(4)	4X
A - A		4,043(1)		2X		4,190(1)	2X			4,362(9)	2X
A - Pt	3,475(1)	3,446(1)	3,630(1)	4X	4X	3,599(1)	4X	3,799(3)	4X	3,755(5)	4X
Pt - Pt	5,675(1)	5,582(1)	5,928(5)	4X	12X	5,853(7)	4X	6,204(5)	12X	6,114(9)	4X
Pt - Pt		5,650(6)		8X		5,890(6)	8X			6,141(7)	8X

^aUnter Berücksichtigung der statistischen Besetzung der D - Positionen.

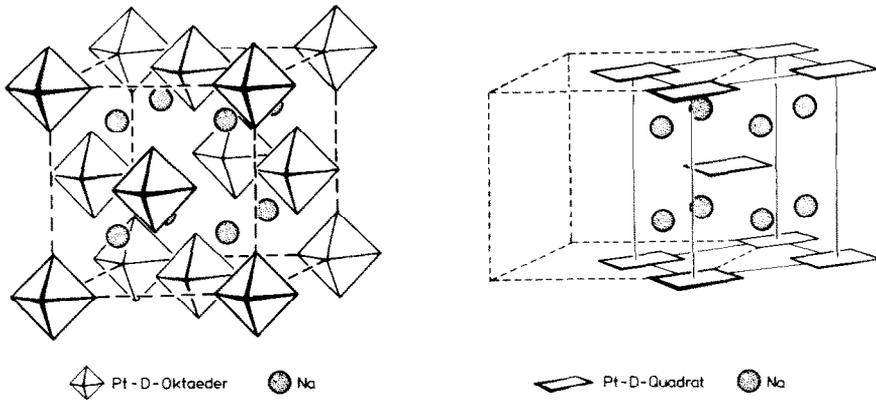


Abb. 6. Na₂PtD₄, Atomanordnung in der Hoch- (links) und Tieftemperaturmodifikation (rechts), die Deuteriumpositionen der Pt-D-Oktaeder sind zu 2/3 besetzt.

Danksagung

Herrn Dr. J. Huster sei herzlich für die Durchführung der röntgenographischen Untersuchungen mit dem Pulverdiffraktometer gedankt.

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

Literatur

- 1 W. Bronger, P. Müller, D. Schmitz und H. Spittank, *Z. anor. allg. Chem.*, 516 (1984) 35.
- 2 W. Bronger, G. Auffermann und P. Müller, *J. Less-Common Met.*, 116 (1986) 9.
- 3 K. H. Klatt, S. Pietz und H. Wenzl, *Z. Metallkd.*, 69 (1978) 170.
- 4 H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 65.