

K_3MnH_5 , das erste salzartige Manganhydrid

W. Bronger*, S. Hasenberg und G. Auffermann

Aachen, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Januar 1996.

Professor Hans Georg von Schnering zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Die Synthese von K_3MnH_5 bzw. K_3MnD_5 gelingt durch Umsetzung von Kaliumhydrid (-deuterid) mit Manganpulver bei einem Wasserstoffreaktionsdruck >3000 bar und einer Temperatur von 875 K. Röntgenographische Untersuchungen an pulverförmigen Proben und elastische Neutronenbeugungsexperimente an der deuterierten Verbindung mit Hilfe des Flugzeitspektrometers LAD in Abhängigkeit von der Temperatur (5–600 K) führten zur vollständigen Strukturaufklärung.

Die Atomanordnung enthält neben isolierten $[MnH_4]^{2-}$ -Tetraedern Hydridionen, die ausschließlich von Kaliumionen koordiniert sind. Der Strukturaufbau entspricht dem im $Cs_3[CoCl_4]Cl$ (Raumgruppe: $I4/mcm$, $Z = 4$). Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten zeigt oberhalb von 50 K Curie-Weiss-Verhalten. Unterhalb 50 K treten offensichtlich antiferromagnetische Kopplungen auf.

K_3MnH_5 , the First Salt-like Manganese Hydride

Abstract. K_3MnH_5 and K_3MnD_5 were synthesized by the reaction of potassium hydride (deuteride) with manganese powder under a hydrogen pressure above 3000 bar at 875 K. X-ray investigations on powdered samples and elastic neutron diffraction experiments on the deuterated compound at the time-of-flight spectrometer LAD in the temperature range 5–600 K led to the complete structure determination. The atomic arrangement is isotopic with that of $Cs_3[CoCl_4]Cl$ (space group: $I4/mcm$,

$Z = 4$). The structure of K_3MnH_5 contains isolated $[MnH_4]^{2-}$ tetrahedra and additional hydrogen ions which are exclusively coordinated by potassium cations. The magnetic susceptibilities show Curie-Weiss behaviour. At temperatures below 50 K there are obviously antiferromagnetic interactions.

Keywords: Metal hydrides; manganese; high pressure synthesis; crystal structure; neutron diffraction

1 Einleitung

In den letzten Jahren gelang die Synthese und Strukturaufklärung zahlreicher ternärer Alkalimetall-Übergangsmetall-Hydride. Eine zusammenfassende Darstellung geben die kürzlich erschienenen Übersichtsartikel [1, 2]. Die Zusammenstellungen zeigen, daß im wesentlichen nur solche ternären Hydride bekannt sind, in denen das Übergangsmetall der 8. Nebengruppe entstammt. Ausnahmen bilden bisher nur die ternären Alkalimetall-Hydride des Rheniums und Technetiums [3, 4]. Entsprechende ternäre Hydride mit einem Übergangsmetall aus der Reihe der 3d-Elemente sind bisher gänzlich unbekannt.

Vor kurzem berichteten wir über die Entwicklung einer neu konstruierten Hochdruckapparatur [5] und die in ihr durchgeführten Synthesen ternärer Hydride. Diese Ergebnisse, die zeigten, daß die Oxidationskraft des Wasserstoffs mit steigendem Reaktionsdruck zunimmt [6–8],

waren der Anlaß, erneut die Systeme Alkalimetall/3d-Übergangsmetall/Wasserstoff zu untersuchen.

In diesem Rahmen gelang uns die Synthese und vollständige Strukturaufklärung des ersten ternären Alkalimetallmanganhydrids. Im folgenden soll über unsere Ergebnisse berichtet werden.

2 Synthese

Als Ausgangssubstanzen zur Synthese des ternären Kaliummanganhydrids diente Kaliumhydrid, dessen Darstellung aus den Elementen in einer früheren Veröffentlichung detailliert beschrieben worden ist [9], Manganpulver (Firma Ventron GmbH; angegebener Reinheitsgrad 99,9%; ≤ 350 mesh) und Wasserstoff (Firma Linde; angegebener Reinheitsgrad 99,9995%). Die Synthese des ternären Kaliummanganhydrids gelang in der oben erwähnten Hochdruckapparatur [5] bei Wasserstoffreaktionsdrücken oberhalb von 3000 bar. Die Reaktionstemperatur betrug 875 K, die Versuchsdauer 16 Stunden.

Die erhaltenen Produkte fielen als rosa Pulver an. Sie sind extrem empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit und zerfallen unterhalb von Atmosphärendruck in KH, Mn und Wasserstoff.

Das für die Neutronenbeugungsexperimente eingesetzte Deuterid konnte nach einem analogen Verfahren synthetisiert werden.

3 Strukturuntersuchungen

Röntgenographische Untersuchungen pulverförmiger Proben führten zur Bestimmung der Kalium- und Manganatomlagen. Zur Ermittlung der Positionen der Wasserstoffatome wurden elastische Neutronenbeugungsexperimente durchgeführt, wobei das entsprechende Deuterid verwendet wurde. Die Substanz wurde für diese Untersuchungen unter Argon in einen zylindrischen Probenbehälter (Durchmesser: 10 mm, Länge: 55 mm, Wandstärke: 0,05 mm) aus Vanadium eingefüllt und anschließend mit einer Metall-Dichtung verschlossen. Zur Aufnahme der Neutronenbeugungsdiagramme stand das Flugzeitspektrometer LAD (Liquid and Amorphous Diffractometer) der Spallationsquelle ISIS des Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, UK zur Verfügung. Das Instrument LAD wird in erster Linie zur Untersuchung von Flüssigkeiten und amorphen Materialien benutzt, ist aber, bei entsprechend verändertem Aufbau auch für die

Untersuchung kristalliner Proben gut geeignet. Das Instrument [10] besitzt eine mittlere Auflösung mit mittlerem Neutronenfluß. Der Aufbau gestattet es, an drei separaten Detektorbänken, die bei verschiedenen 2θ -Winkeln angeordnet sind, gleichzeitig zu messen, so daß ein d -Werte-Bereich von 0,2–11 Å erfaßt werden kann. Die vollständige Strukturverfeinerung erfolgte mit den gesammelten Meßdaten an der Rückstreu-Detektorbank (d -Werte-Meßbereich 0,745–3,5 Å) (vergleiche Tabelle 1). Die Auswertung wurde mit Hilfe des Profilverfeinerungsprogramms Forty 1 [11] für Mehrphasensysteme durchgeführt, da die untersuchte Probe geringe Mengen der Ausgangssubstanzen enthielt. Für die Streulängen wurden folgende Werte eingesetzt D: 6,671 fm, Mn: –3,73 fm, K: 3,67 fm [12].

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Struktur läßt sich als Gerüststruktur aus eckenverknüpften Kaliumoktaedern beschreiben, in die zum einen isolierte Hydridionen, die die Kaliumoktaeder zentrieren und zum anderen $[\text{MnH}_4]^{2-}$ -Tetraeder eingebaut sind. Der Raumbedarf der Tetraeder bedingt dabei die Verdrehung der Kaliumoktaeder um die c -Achse (vergleiche Abbildung 2). Auch hier zeigt sich wieder eine Strukturverwandtschaft der ternären Hydride zu entsprechenden Halogeniden: K_3MnH_5 kristallisiert isotyp zu Cs_3CoCl_5 [13]. Tabelle 2 enthält eine Zusammenstellung ausgewählter Abstände in K_3MnH_5 .

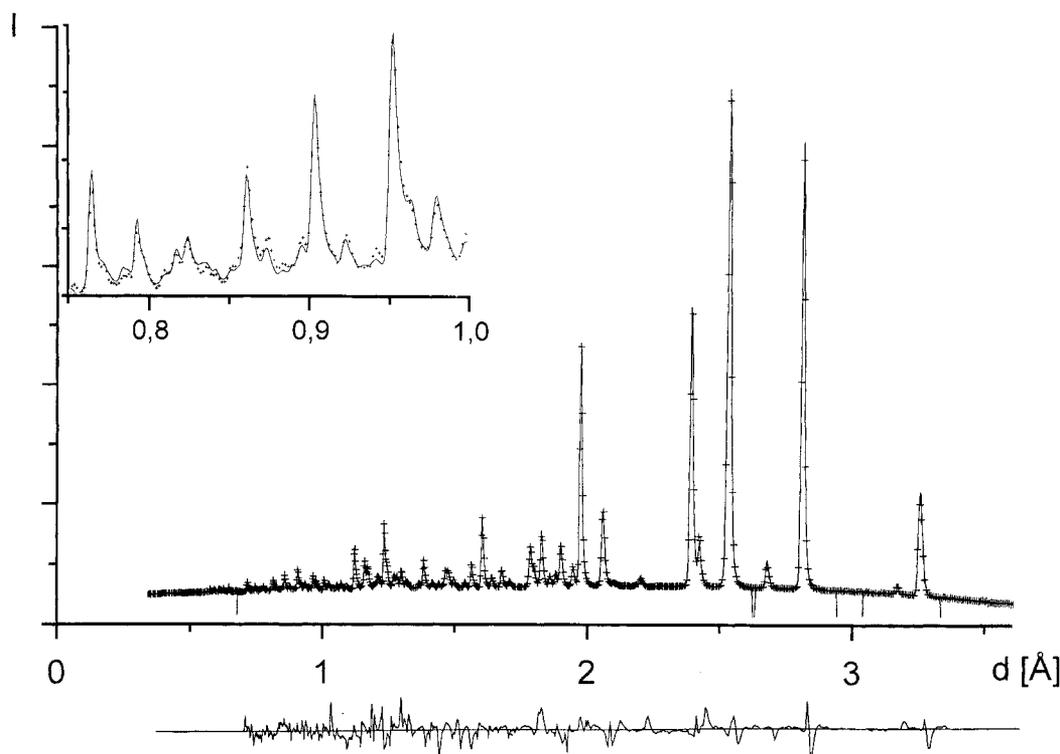


Abb. 1 Neutronenbeugungsdiagramm von K_3MnD_5 gemessen am Flugzeitspektrometer LAD (Rückstreu-Detektorbank) bei Raumtemperatur. Dargestellt sind sowohl das gemessene (+ +) und berechnete (—) Profil als auch das Differenzprofil (unten). Der d -Wertebereich zwischen 0,75 Å und 1,0 Å ist links oben vergrößert hervorgehoben. Die Profil-Verfeinerung erfolgte mit dem Mehrphasen-Profilverfeinerungsprogramm Forty 1 [11], da die Probe geringe Mengen der Ausgangsverbindungen KD und Mn enthielt.

Tabelle 1 K_3MnH_5 und K_3MnD_5 ; Ergebnisse der Strukturaufklärung über röntgenographische Untersuchungen (Huber-Guinier-Kamera G645, $CuK\alpha_1$ -Strahlung) und elastische Neutronenbeugungsexperimente am Flugzeitspektrometer LAD (Rückstreu-Detektorbank) bei Raumtemperatur (Raumgruppe: $I4/mcm$; $Z = 4$)

	K_3MnH_5	$K_3MnD_5^a)$
Anzahl der Reflexe	110	252
Meßbereiche	d-Wertbereich [\AA]	1,0–8,84
	2θ -Bereich [$^\circ$]	10–100
	Flugzeit [μs]	4000–19000
Gitterkonstanten	a [\AA]	7,7057(4)
	c [\AA]	11,6897(7)
Mn in (4b) $0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$	B_{iso} [\AA^2]	1,2(2)
K1 in (8h) $x x + \frac{1}{2} 0$	$x = 0,6926(6)$	$x = 0,6866(2)$
	B_{iso} [\AA^2]	1,6(2)
K2 in (4a) $0 0 \frac{1}{4}$	B_{iso} [\AA^2]	2,3(3)
D1 in (16l) $x x + \frac{1}{2} z$		$x = 0,1277(2)$
		$z = 0,1578(3)$
	B_{iso} [\AA^2]	5,62(9)
D2 in (4c) $0 0 0$	B_{iso} [\AA^2]	2,21(9)
R_{profil}	0,065	0,0274

^{a)} Röntgenographische Untersuchungen nach dem Guinier-Simon-Verfahren ($CuK\alpha_1$ -Strahlung) ergaben folgende Gitterkonstanten für die Verbindung K_3MnD_5 (20 Reflexe): $a = 7,684(1) \text{\AA}$, $c = 11,656(2) \text{\AA}$

Entsprechende isotype Manganhalogenide z. B. Cs_3MnCl_5 [14] bzw. Cs_3MnBr_5 [15] und ein Hydrid K_3ZnH_5 [16] sind ebenfalls bekannt. Strukturverwandtschaften zu den ternären Platinmetall-Hydriden, in denen

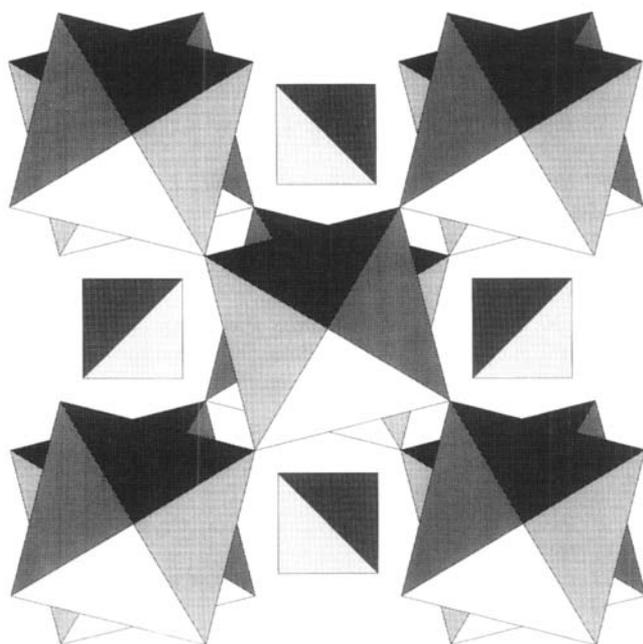


Abb. 2 Atomanordnung von K_3MnD_5 . Dargestellt sind die $[MnD_4]^{2-}$ -Tetraeder und die dreidimensional über Ecken verknüpften Kaliumoktaeder, die durch Deuterid-Ionen zentriert werden

Tabelle 2 Ausgewählte interatomare Abstände [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] in K_3MnD_5 bei Raumtemperatur aus Neutronenbeugungsdaten

Mn—D1	1,756(2) $4 \times$	$\angle D1—Mn—D1$	104,5(2)
D1—D1	2,778(3) $1 \times$		112,0(1)
	2,912(6) $2 \times$		
D2—K1	2,805(3) $4 \times$	D1—K1	2,732(3) $1 \times$
D2—K2	2,914(1) $2 \times$	D1—K2	3,071(3) $2 \times$
			3,212(7) $2 \times$
Mn—Mn	5,4387(1) $4 \times$		

statt der tetraedrischen Koordination des Übergangsmetalls planare oder lineare Wasserstoff-Koordinationen vorliegen (z. B. A_3PtH_5 ($A \triangleq K, Rb, Cs$) [17] bzw. K_3PdH_3 [18]) sind offensichtlich. Durch die Beweglichkeit der Wasserstoffatome in diesen Verbindungen treten Phasenumwandlungen auf. In den Hochtemperaturmodifikationen beobachtet man eine dem Perowskit analoge Struktur, wenn man die $[PtH_4]^{2-}$ - beziehungsweise $[PdH_2]^{2-}$ -Baugruppen als eine Einheit betrachtet $\{[MH_2]^{2-}H^-A_3^+\}$ mit $M \triangleq$ Übergangsmetall.

Wegen dieser Analogie und weil bei Raumtemperatur bereits relativ hohe Temperaturfaktoren für die die Manganatome tetraedrisch koordinierenden Deuteriumatome beobachtet wurden (vergleiche Tabelle 1), wurden temperaturabhängige Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimente durchgeführt. Übrigens wurden für die isotypen oben aufgeführten Halogenide bzw. das Zinkhydrid ebenfalls für diese Lage relativ hohe Temperaturfaktoren mitgeteilt. Röntgenographische Untersuchungen im Temperaturbereich von 10 K–625 K (Guinier-Pulverdiffraktometer G645 beziehungsweise G644 der Firma Huber, Rimsting) zeigten, daß sich die Verbindung oberhalb von 575 K in KH , Mn und Wasserstoff zersetzt bevor eine Phasenumwandlung auftritt. Der Verlauf der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 3 wiedergegeben, wobei die a- und c-Achsen auf die eine Formeleinheit enthaltene Perowskit analoge Struktur umgerechnet wurden. Auffällig hierbei ist, daß die c-Achse mit abnehmender Temperatur etwas größer wird, während die a-Achse erwartungsgemäß kleiner wird. Temperaturabhängige Neutronenbeugungsexperimente bestätigen diesen Verlauf und zeigen außerdem, daß der isotrope Temperaturfaktor für die Deuteriumatome mit abnehmender Temperatur Werte annimmt, wie wir sie in anderen komplexen Hydriden gefunden haben. In Einklang mit früheren Arbeiten ist die Erkenntnis, daß eine Bestimmung der Ionenradien für das D^- - bzw. H^- -Ion keine Aussage über die Bindungsverhältnisse zuläßt [19, 20], wohl aber die der Volumeninkremente, die für H^- und D^- mit 10,3 bzw. 10,2 cm^3 den Erwartungswerten für ein salzartiges Hydrid entsprechen (zur Berechnung wurden für K^+ und Mn^{2+} die Werte der Biltz'schen Rauminkremente eingesetzt [21]).

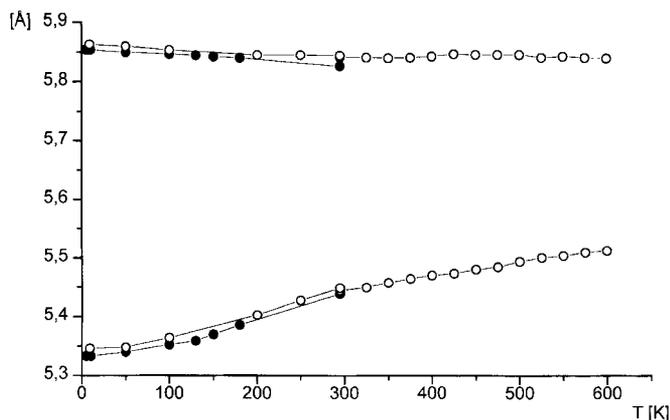


Abb. 3 K_3MnH_5 und K_3MnD_5 : Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten aus Röntgenpulverdiffraktometeraufnahmen (○ K_3MnH_5) und Neutronenbeugungsexperimenten (● K_3MnD_5). Die Gitterkonstanten wurden für die Darstellung wie folgt umgerechnet: a-Achse $\equiv a/\sqrt{2}$ (unten) und c-Achse $\equiv c/2$ (oben).

4 Untersuchungen zum Magnetismus

Zur Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften wurden die Suszeptibilitäten im Temperaturbereich zwischen 1,7 K und 300 K bei vier verschiedenen Feldstärken mit dem Magnetometer (SQUID MPMS-5S der Firma Quantum Design) bestimmt. Es wurde nur eine geringfügige Feldstärkenabhängigkeit beobachtet. Da die Probe noch geringe Mengen der Ausgangsverbindungen enthielt, wurde die Einwaage entsprechend der Profilanalyse [22] der röntgenographischen Pulverdiffraktometermessungen korrigiert. Als diamagnetische Korrekturen wurden die Summen der Ioneninkremente eingesetzt [23]. In Abbildung 4 sind die reziproken Molsuszeptibilitäten in Abhängigkeit von der Temperatur für die höchste Feldstärke (1 T) aufgetragen. Die Verbindung K_3MnH_5 zeigt oberhalb von 50 K einen Curie-Weiss-Paramagnetismus. Das gefundene Moment ($\mu = 2,828 \cdot \sqrt{\chi_{\text{mol}} \cdot (T - \theta)} \mu_B$)

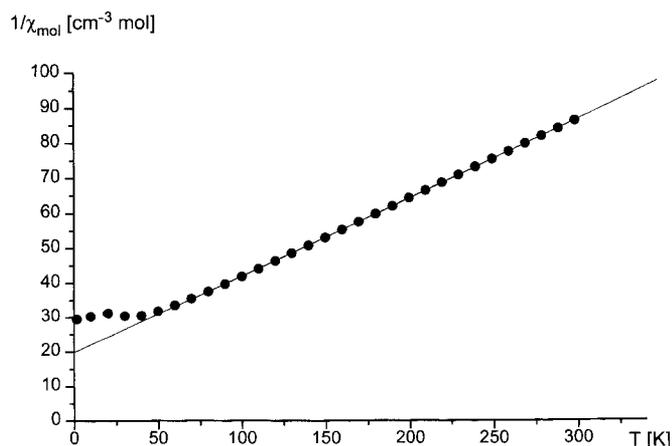


Abb. 4 Temperaturabhängigkeit der reziproken Molsuszeptibilitäten ($1/\chi_{\text{mol}}$) von K_3MnH_5 für die höchste gemessene Feldstärke

von $6,0(1) \mu_B$ (die relativ hohe Standardabweichung des gefundenen Momentes resultiert aus der Korrektur der Daten bezüglich der Einwaage) entspricht dem für ein isoliertes $3d^5$ -Ion zu erwartenden Wert ($5,92 \mu_B$). Die unterhalb von 50 K beobachteten Abweichungen vom Curie-Weiss-Verhalten lassen antiferromagnetische Wechselwirkungen erkennen. Dies ist in Einklang mit ersten ergänzend durchgeführten Neutronenbeugungsexperimenten, die zeigen, daß bei Temperaturen unterhalb von 50 K eine dreidimensionale Spinordnung auftritt. Mit der Aufklärung der Spinstruktur sind wir zur Zeit beschäftigt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung. Außerdem möchten wir uns beim Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, UK, für die zur Verfügung gestellte Meßzeit am LAD und bei Dr. R. M. Ibberson für die Unterstützung bei der Durchführung der Neutronenbeugungsexperimente bedanken.

Literatur

- [1] W. Bronger, J. Alloys Comp. **229** (1995) 1
- [2] K. Yvon, „Crystal chemistry of complex transition metal hydrides“ in Encyclopedia of Inorg. Chemistry, editor R. B. King, J. Wiley & Sons; New York **3** (1994) 1401
- [3] S. C. Abrahams, A. P. Ginsberg, K. Knox, Inorg. Chem. **3** (1964) 558
- [4] G. Auffermann, W. Bronger, Proceedings of the Vth European Conference on Solid State Chemistry, Montpellier (Frankreich) (1995) 472
- [5] W. Bronger, G. Auffermann, Z. anorg. allg. Chem. **621** (1995) 1318
- [6] W. Bronger, G. Auffermann, Angew. Chem. **106** (1994) 1144; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **33** (1994) 1112
- [7] W. Bronger, G. Auffermann, J. Alloys Comp. **219** (1995) 45
- [8] W. Bronger, G. Auffermann, J. Alloys Comp. **228** (1995) 119
- [9] W. Bronger, G. Auffermann, P. Müller, J. Less-Common Met. **142** (1988) 243
- [10] W. I. F. David in Neutron Scattering at a Pulsed Source, ed. R. J. Newport, B. D. Rainford and R. Cywinski, Adam Hilger, Bristol (1988)
- [11] P. J. Brown, J. C. Matthewman, Programm Forty 1, The Cambridge Crystallography Subroutine Library (CCSL), Mark 4.12, Rutherford Appleton Laboratory, Report **RAL-93-009** (1993)
- [12] V. F. Sears, Neutron News **3** (1992) 26
- [13] P. A. Reynolds, B. N. Figgis, A. H. White, Acta Crystallogr. **B37** (1981) 508
- [14] J. Goodyear, D. J. Kennedy, J. Acta Crystallogr. **B32** (1976) 631
- [15] H.-J. Seifert, G. Flohr, Z. anorg. allg. Chem. **436** (1977) 244
- [16] M. Bortz, K. Yvon, P. Fischer, J. Alloys Comp. **216** (1994) 43
- [17] W. Bronger, G. Auffermann, P. Müller, Z. anorg. allg. Chem. **566** (1988) 31
- [18] W. Bronger, G. Auffermann, J. Less-Common Met. **158** (1990) 163

- [19] *R. D. Shannon*, Acta Crystallogr. A **32** (1976) 751
- [20] *W. Bronger*, Z. anorg. allg. Chem. **622** (1996) 9
- [21] *W. Biltz*, Raumchemie der festen Stoffe, Verlag von Leopold Voss, Leipzig (1934)
- [22] *J. Rodriguez-Carvajal*, Program FullProf (Version 3.0.0, April 1995) ILL, Grenoble
- [23] *A. Weiss, H. Witte*, Magnetochemie, Verlag Chemie, Weinheim (1973)

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. W. Bronger, Dr. G. Auffermann und S. Hasenberg
Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule Aachen
Professor-Pirlet-Straße 1
D-52056 Aachen