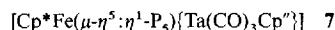


- [8] J. Daub, S. Gierisch, T. Knöchel, E. Salbeck, G. Maas, *Z. Naturforsch. Teil B* **1986**, *41*, 1151–1160.
 [9] Vgl.: L. Isaacs, A. Wehrsig, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1231–1250.
 [10] Alle Berechnungen wurden mit dem Progammpaket VAMP 4.5 [11] ohne Symmetrierestriktionen auf Restricted-Hartree-Fock (RHF)-Niveau durchgeführt. Die berechneten Geometrien wurden durch Schwingungsanalysen als Minima auf der Energienhyperfläche charakterisiert.
 [11] G. Rauhut, A. Alex, J. Chandrasekhar, T. Clark, *VAMP 4.5, Oxford Molecular Ltd.*, Oxford, **1993**.
 [12] J. Salbeck, I. Aurbach, J. Daub, *Dechema Monogr.* **1988**, *112*, 177–191; J. Salbeck, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 2169–2173.
 [13] Innerhalb von 20 Minuten reagiert **3** vollständig zu einer sehr polaren Spezies. Die Umsetzung von **3** mit 4,5-Dihydro-4-methyl-3H-1,2,4-triazol-3,5-dion führt nach 400 MHz ¹H-NMR spektroskopischen Untersuchungen zu einem Gemisch aus mindestens drei Isomeren, wobei im Massenspektrum nur ein Molekülonpeak bei *m/z* 968 auftritt.
 [14] Gelöstes **3** reagiert mit Sauerstoff.

Das Ferrocen-Analogon **1**^[4] weist seinerseits vielfältige Ligandeneigenschaften auf. Sowohl bei der terminalen Koordination von zwei Cr(CO)₅-Fragmenten^[5] als auch bei der Aufstokung zum kationischen 30-Valenzelektronen-Tripeldeckerkomplex [CpFe(P₅)FeCp*]⁺^[5] bleibt der *cyclo*-P₅-Baustein intakt und planar.

Zwei bemerkenswerte P₅-Ringöffnungsreaktionen beobachtet man bei der Umsetzung von **1** mit dem Tantalkomplex **2** und dem Diiridiumkomplex **4**.

Die entscheidende Vorstufe für die Bildung von **3** ist der Diimetallkomplex **7**^[6], der durch Kurzzeit-Photolyse hergestellt und anschließend isoliert werden kann. In **7** ist der intakte *cyclo*-P₅-Ligand terminal an das Ta(CO)₃Cp"-Fragment koordiniert. Sowohl seine photochemische als auch thermische CO-Eliminierung führt unter Spaltung einer P-P-Bindung zur Bildung von **3**.



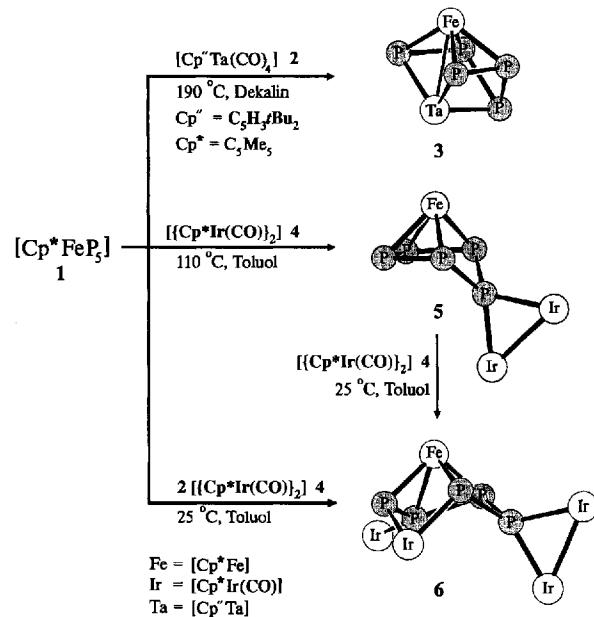
Die Verbindungen **3**, **5** und **6** bilden schwarzgrüne Kristalle, die kurzzeitig an Luft handhabbar sind und sich in Pentan mäßig, in Toluol gut und in Dichlormethan sehr gut lösen. Die Ausbeuten der entsprechenden Reaktionen liegen zwischen 52 und 90%. Die ¹H- und ³¹P-NMR-Daten der neuen Komplexe^[6] sind mit den röntgenographischen Befunden^[7] in Einklang. Die Röntgenstrukturanalyse^[7] ergibt als Gerüst von **3** ein verzerrtes TaP₅-De- war-Benzol, dessen zwei P=P-Bindungen (P1-P2 = 2.150(2), P4-P5 = 2.152(2) Å) vom 13-Valenzelektronen-Fragment FeCp* überdeckt werden (Abb. 1). Mit einer Ta-Fe-Bindung (Metall-

[Cp*Fe(η^5 -P₅)]₂, ein Sandwichkomplex mit vielfältigen Ligandeneigenschaften **

Michaela Detzel, Thomas Mohr, Otto J. Scherer* und Gotthelf Wolmershäuser

Professor Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet

In der Reihe der *cyclo*-P_n-Komplexliganden^[1] nimmt das Pentaphosphacyclopentadienyl-Anion, P₅⁻, eine Schlüsselstellung ein. Beispiele hierfür sind die Sandwichkomplexe [Cp*⁺M(η^5 -P₅)]⁺, M = Fe (**1**), Ru^[1a] und Os^[2] sowie die in Form stabiler Lösungen herstellbaren Verbindungen MP₅, M = Li, Na und K^[3].



[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. M. Detzel, Dipl.-Chem. T. Mohr, Dr. G. Wolmershäuser^[1]

Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern
Telefax: Int. + 631/205-3200

[+] Röntgenstrukturanalysen

[**] Diese Arbeit wurde vom Graduiertenkolleg „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“ und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Der Degussa AG danken wir für eine Spende von $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Herrn Dr. Öfele, München, für die Hilfe bei der Herstellung von **1**. Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl.

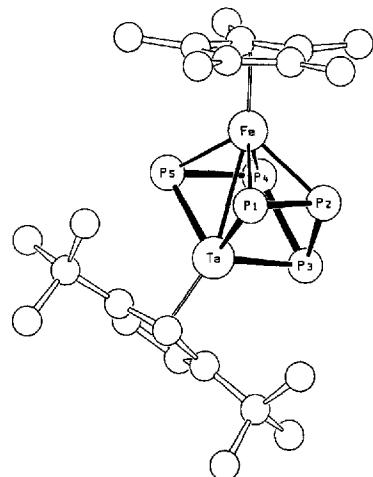
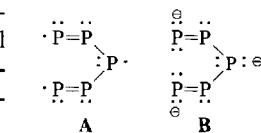


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ta-Fe 2.854(1), Ta-P1 2.378(2), Ta-P5 2.377(2), Ta-P3 2.391(2), Fe-P1 2.357(2), Fe-P5 2.369(2), Fe-P2 2.300(2), Fe-P4 2.281(2), P1-P2 2.150(2), P4-P5 2.152(2), P2-P3 2.271(2), P3-P4 2.265(2), P2···P4 2.80, P1···P5 3.60, Fe-Cp₂ 1.723, Ta-Cp₂ 2.106; Ta-P1-P2 74.63(6), Ta-P5-P4 74.56(6), P1-P2-P3 111.40(8), P3-P4-P5 111.23(8), P2-P3-Ta 72.26(6), P4-P3-Ta 72.32(6), P1-Ta-P3 99.99(6), P3-Ta-P5 99.74(6), P1-Ta-P5 98.51(5), P2-P3-P4 76.37(7), Winkelsummen der Vierringe: Ta,P1,2,3 358.3, Ta,P3,4,5 357.8, Fe,P1,Ta,P5 345.8, Fe,P2,3,4,5 352.6, Diederwinkel: P1,2,4,5|P2,3,4 108.8.

Metall-Abstand 2.845(1) Å ergibt sich für das Eisenzentrum die 18-Valenzelektronen-Konfiguration. Deutlich länger sind die übrigen P-P-Bindungen (P2-P3 = 2.271(2), P3-P4 = 2.265(2) Å). Der P₅⁻-Ligand von **3** lässt sich als Triradikal Pentaphospha-1,4-pentadien-1,3,5-triyl **A** oder als Trianion P₅³⁻ **B** beschreiben.



In LaP_5 ($\text{La}^{3+}\text{P}_5^{3-}$), dessen P-Atome einer Schicht zu einem Netz aus kondensierten Zwölfringen mit ${}^2\text{P}_5^{3-}$ -Anionenteilgitter verknüpft sind, sind die P-P-Abstände 2.16 bis 2.22 Å lang^[8]. Während sich bei **3** die Ta-P-Bindungslängen (2.377(2)–2.391(2) Å) kaum unterscheiden, lassen sich die Fe-P-Abstände in zwei kürzere (Fe-P2 = 2.300(2), Fe-P4 = 2.281(2) Å) und zwei längere (Fe-P1 = 2.357(2), Fe-P5 = 2.369(2) Å) unterteilen. Die Ebenen P1,2,4,5 und die Ebene der Ring-C-Atome des Cp^* -Liganden sind nahezu parallel zueinander (Abweichung 3°) angeordnet, das gleiche gilt für die Ebene P1,3,5 und die Ebene der Ring-C-Atome des Cp'' -Liganden (Abweichung 2.3°).

Die Röntgenstrukturanalyse^[7] weist den P_5 -Liganden von **5** als *cyclo-P₅* mit Envelope-Konformation aus (Abb. 2). Neben

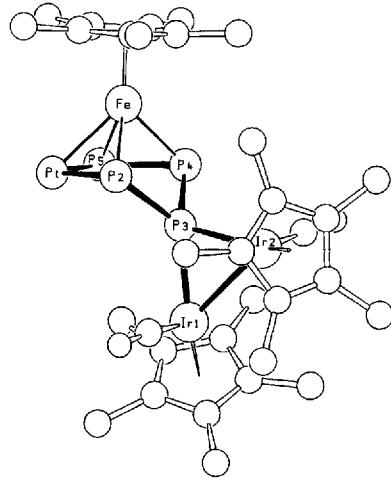


Abb. 2. Molekülstruktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Fe-P1 2.327(3), Fe-P2 2.310(3), Fe-P4 2.311(3), Fe-P5 2.322(3), Ir1-P3 2.288(2), Ir2-P3 2.305(2), Ir1-Ir2 2.776(1), P1-P2 2.146(4), P2-P3 2.170(3), P3-P4 2.166(3), P4-P5 2.137(4), P1-P5 2.160(5), P2-P4 3.16, Fe- $\text{Cp}_{(\text{zentr.})}^*$ 1.702, Ir1- $\text{Cp}_{(\text{zentr.})}^*$ 1.907, Ir2- $\text{Cp}_{(\text{zentr.})}^*$ 1.903; P2-P1-P5 103.5(2), P1-P5-P4 103.6(2), P5-P4-P3 100.6(2), P1-P2-P3 101.1(2), P2-P3-P4 93.7(1), P2-Fe-P4 86.4(1), Winkelsumme: Fe,P2,3,4 359.6, Diederwinkel: P2,3,4|P2,1,5,4 121.8, Fe,P2,3,4|P3,Ir1,2 89.0.

zwei kürzeren P-P-Bindungen (P1-P2 = 2.146(4), P4-P5 = 2.137(4) Å) findet man zwei etwas längere (P2-P3 = 2.170(3), P3-P4 = 2.166(3) Å), die aber noch deutlich kürzer sind als in den fünfgliedrigen Phosphacyclen (PR_5) mit Envelope-Konformation ($\text{R} = \text{CF}_3, \text{C}_6\text{H}_5, d(\text{P}-\text{P}) = 2.22$ Å)^[9]. Cp^*Fe überdacht die planare Einheit P1,2,4,5 nahezu symmetrisch (Fe-P = 2.310(3)–2.327(3) Å). Im Spirocyclus **5** stehen die Ebenen P3, Ir1,2 und P2,3,4,Fe senkrecht (89°) aufeinander, die Liganden an den Ir-Atomen sind *trans* zueinander angeordnet. Der FeIr_2 -Komplex **5** ist diamagnetisch, was möglicherweise dadurch zustande kommt, daß das Fe-Atom negativ und das P3-Atom (Abb. 2) positiv geladen ist.

Mit weiterem $\{[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})]\}_2$ **4** reagiert **5** bereits unter schonenden Bedingungen. Dabei werden sowohl eine P-P-Bindung der *cyclo-P₅*-Einheit als auch die Ir-Ir-Bindung des Eduktes **4** gespalten, und es bildet sich, wie die Röntgenstrukturanalyse^[7] zeigt, ein IrP_5 -Sechsring mit stark verzerrter Sesselkonformation (Abb. 3) und deutlich unterschiedlichen P-P-Bindungslängen (2.126(6)–2.198(5) Å). Dies führt zu einer unsymmetrischen Überdachung durch das Cp^*Fe -Fragment (Fe-P = 2.259(6)–2.363(5) Å). Beim Übergang von **5** nach **6** bleibt die *trans*-Konfiguration der Liganden an Ir1 und Ir2 erhalten, die Dreiringebene und die Ebene Fe,P2,3,4 schließen jetzt einen Winkel von 84° ein, sie weichen also etwas stärker als im Komplex **5** von der Orthogonalität ab. Der P-Ir-Abstand zwischen terminalem $\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Ir}$ -

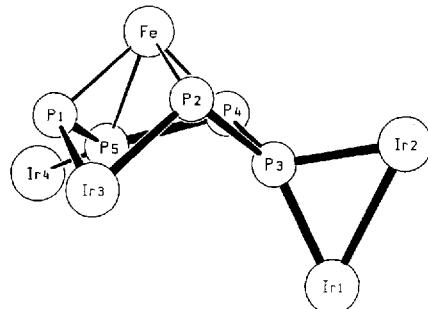


Abb. 3. Molekülstruktur von **6** im Kristall (Cp^* - und CO-Liganden nicht gezeigt). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Fe-P1 2.259(6), Fe-P2 2.322(5), Fe-P4 2.272(5), Fe-P5 2.363(5), Ir1-P3 2.296(4), Ir2-P3 2.312(4), Ir3-P1 2.371(4), Ir3-P2 2.408(5), Ir4-P5 2.232(4), Ir1-Ir2 2.757(1), P2-P3 2.198(5), P3-P4 2.162(6), P4-P5 2.144(7), P1-P5 2.126(6), P1-P2 2.264, P2-P4 3.14, P3-P5 3.40, P3-Ir3 3.73, P5-Ir3 3.84, Fe-Ir3 3.86, Fe- $\text{Cp}_{(\text{zentr.})}^*$ 1.748, Ir1- $\text{Cp}_{(\text{zentr.})}^*$ 1.918, Ir2- $\text{Cp}_{(\text{zentr.})}^*$ 1.915, Ir3- $\text{Cp}_{(\text{zentr.})}^*$ 1.949, Ir4- $\text{Cp}_{(\text{zentr.})}^*$ 1.932; P2-Ir3-P1 67.2(2), Ir3-P1-P5 117.1(2), P1-P5-P4 111.0(3), P5-P4-P3 104.3(3), P4-P3-P2 92.1(2), P3-P2-Ir3 108.3(2), P2-Ir3-P1 67.2(2), Winkelsummen: Fe,P2,3,4 359.3, P1,Ir3,P2,Fe 360.0, Diederwinkel Fe,P2,3,4|P3,Ir1,2 84.0.

Liganden und P_5 -Einheit (Ir4-P5 = 2.232(4) Å) ist deutlich kürzer als die entsprechenden Abstände zwischen inserierter $\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Ir}$ -Gruppe und P_5 -Einheit (Ir3-P1,2 = 2.371(4)–2.408(5) Å); ähnliche Verhältnisse findet man bei $[(\text{triphos})\text{Ir}(\eta^3-\text{P}_3)]$ (triphos = $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPH}_2)_3$)^[10]. Auch **6** ist diamagnetisch.

Experimentelles

3: 64 mg (0.19 mmol) **1** und 97 mg (0.21 mmol) **2**, gelöst in 30 mL Dekalin, werden ca. 10 h (bis zum Verschwinden der CO-Bande von **2** im IR-Spektrum) unter Rückfluß gerührt, wobei die Farbe von gelb- nach braungrün umschlägt. Nach Entfernen des Dekalins im Ölumpenvakuum wird der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen, mit ca. 1 g Kieselgel (2% H_2O) versetzt und bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Die säulenchromatographische Aufarbeitung (Säule 16 × 1.5 cm, gepackt mit SiO_2 /Petrolether) ergibt nach einem Petrolether-Vorlauf (geringe Mengen an **2**) eine dunkelgrüne Fraktion (Petrolether: Toluol = 10:1), bei der nach dem Entfernen der Lösungsmittel und Umkristallisieren aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei –78 °C 68 mg (52 %) grün schwarze Kristalle von **3** erhalten werden.

5 [**6**]: 138.4 mg (0.4 mmol) [103.8 mg (0.3 mmol)] **1** und 284.4 (0.4 mmol) [426.6 (0.6 mmol)] **4** werden in 20 [30] mL Toluol gelöst und 20 min bei 110 °C [25 °C] gerührt (IR-Kontrolle wie bei der Synthese von **3**). Die dunkelgrüne Reaktionslösung wird auf ca. die Hälfte eingegangen, mit ca. 1 g Kieselgel (2% H_2O) versetzt [über Filterflocken filtriert] und 5 säulenchromatographisch [bei –78 °C stehengelassen; die überstehende Lösung wird abpipettiert und die schwarzgrünen Kristalle von **6** mit kaltem *n*-Hexan gewaschen, 323 mg (61 %)] aufgearbeitet (Säule 20 × 1.5 cm, gepackt mit SiO_2 /Petrolether). Petrolether eluiert Spuren nicht umgesetzten Edukts **1**, Toluol eine dunkelgrüne Fraktion von **5** (380.5 mg, 90 %), das, aus Toluol bei Raumtemperatur umkristallisiert, schwarzgrüne, nadelförmige Kristalle ergibt.

Eingegangen am 18. Dezember 1993 [Z 6568]

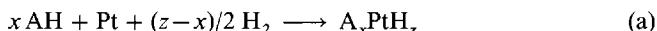
- [1] Neueste Übersichten: a) O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104–1122; b) M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Chem.* **1990**, *30*, 41–55.
- [2] B. Rink, O. J. Scherer, unveröffentlicht.
- [3] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1623–1667, zit. Lit.
- [4] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 59; O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 935–938; M. Baudler, S. Akpapoglu, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 288–289; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 280–281.
- [5] O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2049–2054.
- [6] ¹H-NMR (200 und 400 MHz, C_6D_6 , 298 K, C_6H_6 int.): **3**: δ = 6.03 (br. 1 H), 5.56 (br. 2 H), 1.67 (s, 15 H), 1.09 (s, 18 H) [Signale der Ringprotonen zeigen auch bei 200 K keine Aufspaltung]. **5**: δ = 2.10 (s, 15 H), 1.87 (s, 15 H), 1.70 (s, 15 H), 6: δ = 2.49 (s, 15 H), 2.05 (s, 15 H), 2.01 (s, 15 H), 1.97 (s, 15 H), 1.88 (s, 15 H), 7: δ = 5.34 (t, 1 H), 5.11 (t, 2 H), 1.24 (s, 15 H), 1.22 (s, 18 H). ³¹P(¹H)-NMR (80.82 MHz, C_6D_6 , 298 K, 85proz. H_3PO_4 ext.). **3**: AMM'XX'-Spinsystem. δ = 220.4 (P_A, „t“), 171.0 (P_M, „d“), –286.8 (P_x, „dd“); $J_{AX} = -199$, $J_{MX} = -398$, $J_{AM} = 5$, $J_{XX} = 12$, $J_{MX} = -5$ (³J oder ²J über Fe). **5** (161.64 MHz): AMNXY-Spinsystem. δ = 178.0 (P_A=P₃, Numerierung wie im Strukturbild, auch im folgenden, „t“), 25.2 und 14.3 (P_{M,N}=P_{1,5}, jeweils „t“),

- 65.7 und –70.1 ($P_{\text{X}, \text{Y}} = \text{P}2.4$, jeweils „dd“); $^1J_{\text{AX}} = -364$, $^1J_{\text{AY}} = -367$, $^1J_{\text{MN}} = -390$, $^1J_{\text{MX}} = -395$, $^1J_{\text{NY}} = -393$ Hz, $^2J_{\text{AM}} = 13$, $^2J_{\text{AN}} = 13$, $^2J_{\text{MY}} = 21$, $^2J_{\text{NX}} = 21$, $^2J_{\text{XY}} = -5$ Hz. 6: ABCDE-Spinsystem. $\delta = 130.2$ ($P_{\text{A}} = \text{P}3$ oder $\text{P}5, \text{ddd}$), 101.4 ($P_{\text{B}} = \text{P}1$ oder $\text{P}2, \text{dd}$), 43.0 ($P_{\text{C}} = \text{P}4, \text{,,dd,"}$), –1.6 ($P_{\text{D}} = \text{P}1$ oder $\text{P}2, \text{m}$), –46.6 ($P_{\text{E}} = \text{P}3$ oder $\text{P}5, \text{m}$); $J_{\text{AB}} = 1.8$ (3J oder 2J über Fe), $^1J_{\text{AC}} = -356$, $^1J_{\text{AD}} = -409$, $^2J_{\text{AE}} = -53$, $^2J_{\text{BC}} = 10$, $^2J_{\text{BD}} = -41$, $^1J_{\text{BE}} = -525$, $^2J_{\text{CD}} = -12$, $^1J_{\text{CE}} = -498$, $J_{\text{DF}} = -25$ (3J oder 2J über Fe). 7: AMMXX'-Spinsystem. $\delta = 198.7$ (P_{A} , m), 148.7 (P_{M} , m), 96.0 (P_{X} , m). $^1J_{\text{AX}} = -507$, $^1J_{\text{MM}} = -400$, $^1J_{\text{MX}} = -451$, $^2J_{\text{AM}} = -12$, $^2J_{\text{MX}} = 38$, $^2J_{\text{XX}} = -30$. Spektrensimulationsprogramm: PANIC Version 850501.1. Firma Bruker, Karlsruhe. IR(CH_2Cl_2): 5: $\tilde{\nu}(\text{CO})[\text{cm}^{-1}] = 1953$ (s, br), 6: 1945 (s, br), 1880 (s), 7 (KBr): 1936 (vs), 1870 (vs), 1835 (vs).
- [7] a) 3 kristallisiert triklin, $P\bar{I}$ (Nr. 2); $a = 9.127(3)$, $b = 10.538(3)$, $c = 14.931(5)$ Å; $\alpha = 104.52(2)$, $\beta = 98.74(2)$, $\gamma = 94.26(2)$ °. $Z = 2$, 6577 gemessene Reflexe ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, $2\theta_{\text{max}} = 55$ °), davon 6185 beobachtet mit $I \geq 2\sigma(I)$; 282 Parameter, $R_1(wR_2) = 0.032$ (0.0678), für alle Daten 0.0444 (0.077). b) 5 kristallisiert monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14); $a = 18.767(1)$, $b = 12.208(1)$, $c = 17.594(2)$ Å; $\beta = 97.865(6)$ °. $Z = 8$, 10883 gemessene Reflexe ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, $2\theta_{\text{max}} = 55$ °), davon 9100 beobachtet mit $I \geq 2\sigma(I)$; $R_1(wR_2) = 0.046$ (0.091) für alle Daten 0.091 (0.111). c) 6 kristallisiert triklin, $P\bar{I}$ (Nr. 2); $a = 12.551(4)$, $b = 12.925(3)$, $c = 23.660(9)$ Å; $\alpha = 81.61(2)$, $\beta = 79.62(2)$, $\gamma = 61.96(3)$ °, $Z = 2$, 7944 gemessene Reflexe ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, $2\theta_{\text{max}} = 45$ °), davon 7593 beobachtet mit $I \geq 2\sigma(I)$; 638 Parameter $R_1(wR_2) = 0.049$ (0.101), für alle Daten 0.086 (0.121). 5 enthält 0.5 mol Toluol, 6 0.25 mol *n*-Hexan und 0.5 mol Toluol, das jeweils fehlgeordnet ist. R_1 ist berechnet für F, wR_2 , basiert auf F^2 . d) Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, $T = 293$ K, Lösung und Verfeinerung der Strukturen mit den Programmen SHELXS-86 und SHELXL-93. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57982, angefordert werden.
- [8] W. Michelhaus, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *419*, 77–86; H. G. von Schnerring, W. Höhne, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 243–273, zit. Lit.
- [9] J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, 6147–6166; C. J. Spencer, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 250–256.
- [10] C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, L. Sacconi, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *37*, L543–544.

Hochdrucksynthese von K_2PtH_6 , einem salzartigen Hydrid mit K_2PtCl_6 -Struktur**

Welf Bronger* und Gudrun Auffermann

Über eine Umsetzung binärer Alkalimetallhydride AH mit Platschamm in einer hochreinen Wasserstoffatmosphäre entsprechend Gleichung (a) konnten wir die Hydride A_2PtH_4



und A_3PtH_5 darstellen^{11–41}. Die Reaktionstemperaturen lagen dabei zwischen 580 und 700 K, die Wasserstoffdrücke zwischen 1 und 10 bar. Charakteristisch für die Kristallstrukturen dieser ternären Hydride sind planare $[\text{PtH}_4]^{2-}$ -Baugruppen. Die Verbindungen des Typs A_3PtH_5 enthalten zusätzlich diskrete Hydrid-Ionen, die wie in binären Alkalimetallhydriden oktaedrisch von A^+ -Ionen koordiniert sind. Im Gegensatz zu analogen Ha-

[*] Prof. Dr. W. Bronger, Dr. G. Auffermann
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-52056 Aachen
Telefax: Int. + 241/8888-288

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Darüber hinaus wurden wir durch das ICDD-Grant-in-Aid-Programm (ICDD = International Centre for Diffraction Data) und durch den Large Installation Plan der Kommission der Europäischen Gemeinschaft unterstützt. Herrn Dr. P. Müller danken wir für die Durchführung der Neutronenbeugungsexperimente. Beim Risø National Laboratory möchten wir uns für die zur Verfügung gestellte Meßzeit bedanken.

logenverbindungen führt die Beweglichkeit der Wasserstoffatome in den $[\text{PtH}_4]^{2-}$ -Baugruppen zu Phasenübergängen. Während in den Tieftemperaturmodifikationen die planaren Anionen geordnet vorliegen, findet man in den Hochtemperaturmodifikationen, bedingt durch schnelle rotatorische Sprünge der Wasserstoffatome, als gemittelte Struktur eine oktaedrische Koordination der Platinatome mit einem Besetzungs faktor von 2/3 für die Wasserstoffpositionen¹⁵. Offen blieb die Frage, ob man unter hohem H_2 -Druck weiteren Wasserstoff einbauen und damit das Platin über die Oxidationsstufe II hinaus oxidieren kann. Bei ersten Versuchen mit einem neu entwickelten Hochdruckautoklaven gelang uns nun mit einem Wasserstoffreaktionsdruck von 1500–1800 bar bei einer Temperatur von 775 K im System Kalium/Platin/Wasserstoff die Synthese der Verbindung K_2PtH_6 . Eingesetzt wurden Kaliumhydrid¹⁶ und Platschamm (Firma Degussa, angegebener Reinheitsgrad 99.9%) im molaren Verhältnis von 2:1. Die Versuchsdauer betrug sechs Stunden.

Der Verlauf der Reaktion konnte über einen Druckaufnehmer direkt verfolgt werden. Die anhand der Druckdifferenz ermittelte Wasserstoffmenge entspricht der Aufnahme von zwei mol H_2 pro mol Pt. Die sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung fiel phasenrein als farbloses Pulver an.

Zur Charakterisierung der pulvelförmigen Proben wurden röntgenographische Untersuchungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Ihre Auswertung ergab, daß die Platin- und Kaliumatome eine dem Flußspat analoge Atomanordnung bilden. Sie entspricht damit auch der im K_2PtH_4 -Typ. Ein Vergleich der röntgenographisch ermittelten Gitterkonstanten beider Phasen zeigt, daß die Elementarzelle der wasserstoffreichereren neuen Phase etwas größer ist (Tabelle 1).

Tabelle 1. K_2PtH_6 und K_2PtH_4 : Vergleich der Gitterkonstanten [Å] aus röntgenographischen Untersuchungen mit der Tieftemperatur-Guinier-Kamera G645.

Verb.	T [K]	
	295	9
K_2PtH_6	$a = 8.1760(2)$	$a = 8.1116(2)$
K_2PtH_4	$a = 8.0653(4)$	$a = 5.6215(8)$
		$c = 8.122(2)$

Da K_2PtH_4 aufgrund der Beweglichkeit der Wasserstoffatome bei 195 K eine reversible Phasenumwandlung durchläuft, sollten vergleichende röntgenographische Untersuchungen von K_2PtH_6 und K_2PtH_4 mit einer Tieftemperatur-Guinier-Kamera (Modell G 645, Firma Huber, Rimsting, Temperaturbereich: 9–300 K) eine weitere Stütze für die postulierte Zusammensetzung K_2PtH_6 liefern. Die Proben befanden sich während der Diffraktometeraufnahmen in speziell für extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen entwickelten Flachpräparatehaltern. Die Auswertung der Messungen ergab, daß der für K_2PtH_4 beim Abkühlen beobachtete Phasenübergang kubisch → tetragonal für die neue Phase K_2PtH_6 erwartungsgemäß ausbleibt (Abb. 1). Ergänzende Untersuchungen mit einer Guinier-Heizkamera zeigten darüber hinaus, daß K_2PtH_6 oberhalb von 500 K unter H_2 -Abgabe in K_2PtH_4 überführt werden kann. Der Prozeß ist bei entsprechendem H_2 -Reaktionsdruck reversibel.

Zur endgültigen Klärung der Zusammensetzung und Struktur von K_2PtH_6 wurde die entsprechende perdeuterierte Verbindung, die analog zum Hydrid dargestellt wurde, bei 295 und 8.5 K am Meßstand TAS I des Reaktors DR3 im Risø National Laboratory (Dänemark) mit elastischer Neutronenbeugung untersucht. Als Probenbehälter diente ein Aluminiumröhrchen (Durchmesser 10 mm, Länge 40 mm, Wandstärke 0.05 mm), in