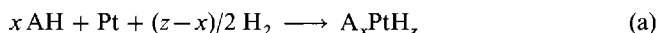


- 65.7 und –70.1 ($P_{\text{K}} \approx P_{2,4}$, jeweils „dd“); $^1J_{\text{AX}} = -364$, $^1J_{\text{AY}} = -367$, $^1J_{\text{MX}} = -390$, $^1J_{\text{MY}} = -395$, $^1J_{\text{NY}} = -393$ Hz, $^2J_{\text{AM}} = 13$, $^2J_{\text{AN}} = 13$, $^2J_{\text{MY}} = 21$, $^2J_{\text{NX}} = 21$, $^2J_{\text{KY}} = -5$ Hz. 6: ABCDE-Spinsystem. $\delta = 130.2$ ($P_{\text{A}} \equiv P_3$ oder P_5 , ddd), 101.4 ($P_{\text{B}} \equiv P_1$ oder P_2 , dd), 43.0 ($P_{\text{C}} \equiv P_4$, „dd“), –1.6 ($P_{\text{D}} \equiv P_1$ oder P_2 , m), –46.6 ($P_{\text{E}} \equiv P_3$ oder P_5 , 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: AMM'XX'-Spinsystem. $\delta = 198.7$ (P_{A} , m), 148.7 (P_{M} , m), 96.0 (P_{X} , m). $^1J_{\text{AX}} = -507$, $^1J_{\text{MX}} = -400$, $^1J_{\text{MY}} = -451$, $^2J_{\text{AM}} = -12$, $^2J_{\text{MX}} = 38$, $^2J_{\text{XY}} = -30$. 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, $P\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 9.127(3)$, $b = 10.538(3)$, $c = 14.931(5)$ Å; $\alpha = 104.52(2)$, $\beta = 98.74(2)$, $\gamma = 94.26(2)^\circ$. $Z = 2$, 6577 gemessene Reflexe (MoK_α , $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$), 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; $\beta = 97.865(6)^\circ$. $Z = 8$, 10883 gemessene Reflexe (MoK_α , $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$), 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, $P\bar{1}$ (Nr. 2) $a = 12.551(4)$, $b = 12.925(3)$, $c = 23.660(9)$ Å; $\alpha = 81.61(2)$, $\beta = 79.62(2)$, $\gamma = 61.96(3)^\circ$, $Z = 2$, 7944 gemessene Reflexe (MoK_α , $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$), 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_o , 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-Leopoldsdorf, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57982, angefordert werden.
- [8] W. Wichelhaus, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *419*, 77–86; H. G. von Schnering, W. Hönle, *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. Mcallii, 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 Platinschwamm in einer hochreinen Wasserstoffatmosphäre entsprechend Gleichung (a) konnten wir die Hydride A_2PtH_4



und A_3PtH_5 darstellen^[1–4]. 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-

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 Besetzungsfaktor von 2/3 für die Wasserstoffpositionen^[5]. 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 Kaliumhydrid^[6] und Platinschwamm (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 pulverförmigen 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 wasserstoffreicheren 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	$a = 8.1760(2)$	$a = 8.1116(2)$	$c = 8.122(2)$
K_2PtH_4	$a = 8.0653(4)$	$a = 5.6215(8)$	

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 Flachpräparatehalter. Die Auswertung der Messungen ergab, daß der für K_2PtH_4 beim Abkühlen beobachtete Phasenübergang kubisch \rightarrow 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

[*] 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.

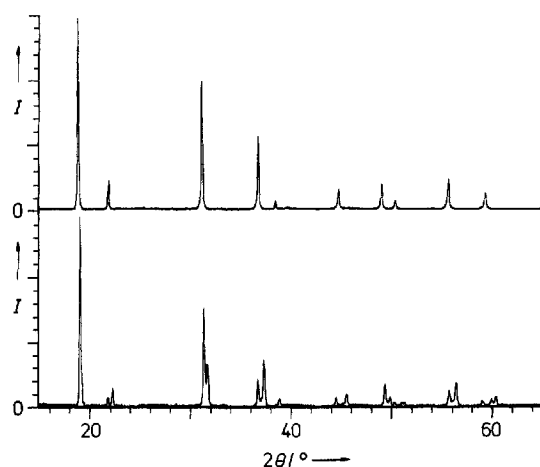
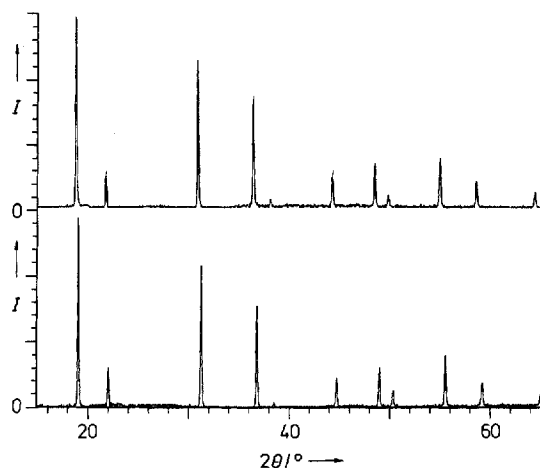


Abb. 1. Ausschnitte aus Guinier-Diffraktometeraufnahmen von K_2PtH_6 und K_2PtH_4 (gesamter Meßbereich: $10^\circ < 2\theta < 100^\circ$, Schrittweite in 2θ : 0.004°). Dargestellt sind von oben nach unten: K_2PtH_6 bei 295 K, K_2PtH_6 bei 9 K, K_2PtH_4 bei 295 K und K_2PtH_4 bei 9 K. Für beide Verbindungen ergibt sich die gleiche Metallatomanordnung bei Raumtemperatur, bei 9 K bleibt sie für K_2PtH_6 erhalten, für K_2PtH_4 hingegen hat eine Phasenumwandlung kubisch \rightarrow tetragonal stattgefunden. I = gemessene relative Intensität.

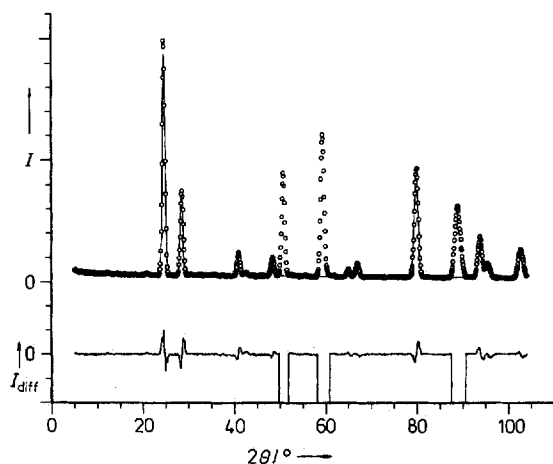


Abb. 2. Neutronenbeugungsdiagramm von K_2PtD_6 ; dargestellt sind außer den gemessenen (o) und berechneten (---) Profilen noch das Differenzprofil. Für drei Bereiche, in denen Überlagerungen der Bragg-Reflexe von K_2PtD_6 mit denen des Aluminiumprobenröhrchens auftreten, ist nur das gemessene Profil eingezeichnet, da diese drei Regionen auch bei den Verfeinerungen ausgeschlossen wurden. I = gemessene oder berechnete relative Intensität; I_{diff} = Differenz der gemessenen und berechneten relativen Intensitäten.

das die Substanz unter Argon eingefüllt und das mit einer Viton-Dichtung verschlossen wurde. Für die Tieftemperaturmessungen wurde ein mit Heliumgas betriebener Closed Cycle Refrigerator verwendet. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm DBWS 9006^[7]. Die Neutronenbeugungsexperimente bestätigen, daß Platin regulär oktaedrisch von sechs Deuteriumatomen koordiniert ist und somit die Atomanordnung von K_2PtD_6 isotyp zu der von K_2PtCl_6 ist (Abb. 2). Abschließende Verfeinerung (Tabelle 2) mit einer Freigabe des Besetzungspara-

Tabelle 2. K_2PtD_6 : Ergebnisse der elastischen Neutronenbeugung am TAS I bei Raumtemperatur (Raumgruppe: $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$).

Meßbereich	$5^\circ < 2\theta < 105^\circ$		
Wellenlänge	2.01405 Å		
Gitterkonstante	$a = 8.1399(6)$ Å		
Zahl der bei den Verfeinerungen berücksichtigten Reflexe	12		
Atomlageparameter und Temperaturfaktoren			
Pt in (4a)	0	0	$B_{\text{iso}} = 0.4(5)$ Å ²
K in (8c)	1/4	1/4	$B_{\text{iso}} = 1.0(8)$ Å ²
D in (24e)	x	0	$x = 0.2015(5)$ $B_{\text{iso}} = 1.6(4)$ Å ²
R-Werte:	$R_{\text{Bragg}}: 0.045$	$R_{\text{Profil}}: 0.097$	

eters für die Deuteriumpositionen führten zu keiner Abweichung von der vollständigen Besetzung der Oktaederpositionen. Pro Formeleinheit K_2PtD_6 konvergierten die Rechnungen bei einem Wert von $z = 6.00 \pm 0.03$. Eine Phasenumwandlung bei tiefen Temperaturen wurde auch hier nicht beobachtet. Die Strukturen von K_2PtD_6 und K_2PtD_4 sind in Abbildung 3 einan-

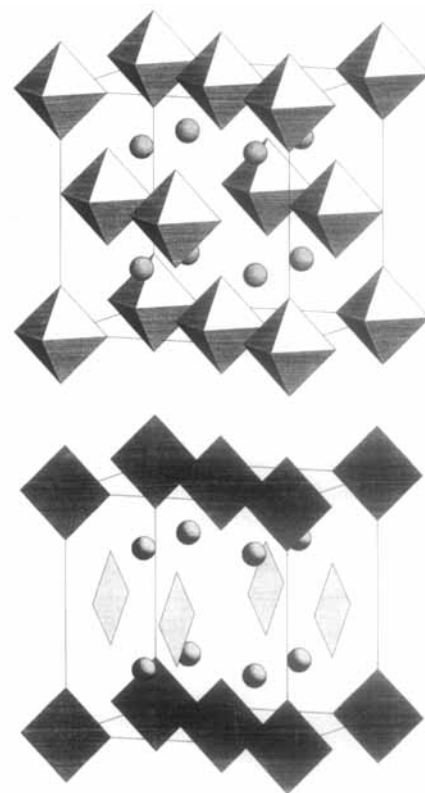


Abb. 3. Vergleich der Strukturen von K_2PtD_6 und der Hochtemperaturmodifikation von K_2PtD_4 (oben) mit der Tieftemperaturmodifikation von K_2PtD_4 (unten). Dargestellt sind die Platin-Deuterium-Oktaeder, deren D-Positionen für K_2PtD_6 vollständig und für K_2PtD_4 zu 2/3 besetzt sind, die Platin-Deuterium-Quadrate sowie die Positionen der Kalium-Ionen. Die Struktur der Tieftemperaturform von K_2PtD_4 ist in der gleichen Aufstellung wie die der Hochtemperaturform wiedergegeben, obwohl sie sich in einer halb so großen tetragonalen Elementarzelle beschreiben läßt. Dabei gilt: $a_{tet.} = a_{kub.}/\sqrt{2}$ und $c_{tet.} = a_{kub.}$.

der gegenübergestellt. Die Pt-D-Abstände sind bei 295 K mit 1.640(4) Å in K_2PtD_6 etwas länger als in K_2PtD_4 mit 1.62(1) Å. Die mit steigendem Wasserstoffreaktionsdruck gefundene Phasenabfolge K_2PtH_4 , K_3PtH_5 , K_2PtH_6 ist in Einklang mit einer in der gleichen Richtung gefundenen Abnahme des Volumeninkrements für den Wasserstoff.

Das über eine Hochdrucksynthese erhaltene Hydrid K_2PtH_6 ermöglicht einen erweiterten Vergleich zwischen Metall-Wasserstoff- und Metall-Halogen-Verbindungen. Bei den bisher angewandten Wasserstoffdrücken nämlich konnten ausschließlich Hydride A_xMH_z synthetisiert werden, in denen die Übergangsmetalle M Oxidationsstufen erreichen, die niedriger sind als die in entsprechenden Fluoriden oder Chloriden^[5]. Nunmehr werden auch Hydride zugänglich, die Übergangsmetalle in ähnlich hohen Oxidationsstufen enthalten.

Eingegangen am 18. Dezember 1993 [Z 6569]

- [1] W. Bronger, P. Müller, D. Schmitz, H. Spittank, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 516, 35–41.
 [2] W. Bronger, G. Auffermann, P. Müller, *J. Less-Common Met.* **1986**, 116, 9–15.
 [3] W. Bronger, G. Auffermann, P. Müller, *J. Less-Common Met.* **1988**, 142, 243–252.
 [4] W. Bronger, G. Auffermann, P. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 566, 31–38.
 [5] W. Bronger, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 776–784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 759–768.
 [6] Dargestellt wurde reines Kaliumhydrid durch Umsetzung von Kalium (Koch Light Laboratories Ltd., angegebener Reinheitsgrad 99.97%) in einem Stahlautoklaven mit hochreinem Wasserstoff (angegebener Reinheitsgrad 99.99999%) aus einer $FeTiH_x$ -Stahlbombe bei 800 K und 3 bar.
 [7] A. Sathivel, R. A. Young, *Programs DBWS 9006 und DBWS 9006 PC*; School of Physics, Georgia, Institute of Technology, Atlanta, GA 30332, USA, **1991**.

Stabile hochkonzentrierte Fluorkohlenwasserstoffgele **

Marie-Pierre Krafft und J. G. Riess *

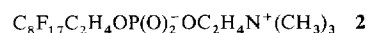
Ternäre Kohlenwasserstoff/Wasser/Tensid-Systeme bilden häufig hochviskose Phasen. Gele entstehen aus zwei ineinander verzahnten kontinuierlichen Phasen, von denen die eine flüssig ist und die andere aus einem langkettigen festen oder flüssig-kristallinen Material besteht^[1]. Wie vor kurzem berichtet wurde, bilden sowohl Micellen in wässriger Lösung als auch inverse Micellen zylinderförmige Aggregate; wird die Konzentration der Tenside erhöht, beginnen diese ein dynamisches Netzwerk zu bilden, ähnlich wie bei halbverdünnten Polymerlösungen^[2, 3].

Strukturen, in denen in sich strukturierte Domänen dicht gepackt vorliegen, können ebenfalls gelähnlich sein. Mikroemulsionsgele, sogenannte Brummegele, enthalten dicht gepackte kugelförmige Aggregate, die mit Kohlenwasserstoff gefüllt sind; die kontinuierliche Phase besteht aus Wasser^[4]. Solche Systeme können kubische Phasen bilden^[5]. Für ihre Herstellung benötigt man jedoch große Mengen an Tensiden. Werden dagegen geringe Mengen an Tensid und große Volumina einer dispersen

Phase eingesetzt, so können viskoelastische Gele hergestellt werden, die als HIPRE (high internal phase ratio emulsions) bezeichnet werden. Sie bestehen aus polyedrischen Kohlenwasserstoffdomänen (Polyaphronen), die durch eine Schicht hydratisierten Tensids abgegrenzt werden^[6, 7]. Gele dieser Art enthalten bis zu 99 Vol.-% Kohlenwasserstoff^[4], und für ihre Herstellung benötigt man zwei Tenside – ein fettlösliches und ein wasserlösliches. Was Wasser-in-Öl-Emulsionen anbelangt, so wurden in der Literatur konzentrierte wässrige Gele beschrieben, die ca. 50–98 Vol.-% Wasser als interne Phase und Kohlenwasserstoffe oder Fluorkohlenwasserstoffe als kontinuierliche Phase enthielten^[8, 9].

Wir haben untersucht, ob man Gele herstellen kann, die einen hohen internen Fluorkohlenwasserstoffanteil aufweisen und deren Domainengrenzen aus geringen Mengen eines einzigen monofluorierten Tensids und Wasser bestehen. Dabei haben wir genutzt, daß Fluorkohlenwasserstoffe sich leicht auf amphiphilen Oberflächen ausbreiten und daß fluorierte Tenside Fluorkohlenwasserstoffdispersionen stabilisieren. Letzteres wurde mit Fluorkohlenwasserstoffemulsionen nachgewiesen, die den In-vivo-Sauerstofftransport ermöglichen (Blutersatzstoffe)^[10, 11].

Wir konnten sehr beständige Gele zubereiten, die aus einem sehr hohen Fluorkohlenwasserstoffanteil, außergewöhnlich geringen Mengen an fluoriertem Tensid und Wasser bestehen. Lineare cyclische und auch einige lipophile Fluorkohlenwasserstoffe mit unterschiedlichen Molekulargewichten wurde eingesetzt, beispielsweise Perfluorooctylethan, Perfluorocetyl bromid, Perfluorodecalin, ein Gemisch aus Perfluor-*n*-butyldecalin (15–20%) und Perfluorperhydrophenanthren (80–85%) (APF 215), Perfluordiisopropyldecalin (APF-240) und ein Gemisch aus Perfluordixylylmethan (60%) und Perfluordixylylethan (40%) (APF-260)^[12]. Fluorkohlenwasserstoffe mit höherem Siedepunkt wurden bevorzugt verwendet, um die notwendige Voraussetzung für eine der geplanten Anwendungen – Einsatz der Gele als Arzneimittel zur äußeren Anwendung – zu erfüllen, nämlich um rasches Verdunsten des Systems an der Luft zu verhindern. Als fluorierte Tenside wurden das neutrale Aminoxid **1** und das zwitterionische Phosphocholinderivat **2** eingesetzt^[13, 14]. Beide Stoffe waren monodispers, rein und wohldefiniert.



Die neuen Gele wurden unter Stickstoff bei Raumtemperatur hergestellt, indem der Fluorkohlenwasserstoff langsam zu einer schaumigen Lösung des fluorierten Tensids gegeben wurde, wobei nur wenig Energie zugeführt werden mußte – sachtcs Schütteln genügt. Beginnt sich das Gel zu bilden, kann der Fluorkohlenwasserstoff schneller hinzugefügt werden. Wurde die gesamte Tensidlösung auf einmal zu einer relativ großen Menge an Fluorkohlenwasserstoff gegeben, so entstehen keine Gele. Interessanterweise führte die schnelle mechanische Homogenisierung oder eine Ultraschallbehandlung zu rascher Phasentrennung. Nach der Herstellung können die Gele durch Zentrifugieren bei Raumtemperatur (1000 rpm, 15 min) entgast werden.

Die typischen Ansätze, die bei einem Fluorkohlenwasserstoff mit hohem Molekulargewicht, Perfluordiisopropyldecalin (PFPD), verwendet wurden, sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Extremwerte für die Gelzusammensetzung sind ca. 1 Vol.-% Wasser, bis zu 99 Vol.-% Fluorkohlenwasserstoff und bis zu 0.2% w/v (weight per volume) fluoriertes Tensid **1**. Ihre Fließgrenze ist hoch genug, um ein Fließen aufgrund der Schwerkraft

[*] Prof. J. G. Riess, Dr. M.-P. Krafft
 Unité de Chimie Moléculaire, associée au CNRS
 Université de Nice Sophia Antipolis, Faculté des Sciences
 F-06108 Nice Cedex 2 (Frankreich)
 Telefax: Int. + 93/52-90 20

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique und der ATTA gefördert. Die Autoren bedanken sich bei Dr. Gulik-Krzywicki (Gif sur Yvette) für elektronenmikroskopische Gefrierbruchaufnahmen und bei Dr. Ni und Dr. Weers (Alliance Pharmaceutical, San Diego, CA) für Viskositätsmessungen.