

Modellierung einer Nitrogenase-Schlüsselreaktion: die N₂-abhängige HD-Bildung durch D₂/H⁺-Austausch**

Dieter Sellmann* und Anja Fürsattel

Professor Helmut Werner zum 65. Geburtstag gewidmet

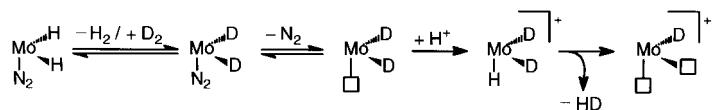
Die biologische N₂-Fixierung ist einer der grundlegenden natürlichen Syntheseprozesse und wird durch FeMo-, FeV- und FeFe-Nitrogenasen katalysiert.^[1] Die molekulare Struktur der FeMo-Nitrogenase und ihrer aktiven Zentren, insbesondere der FeMo-Cofaktoren (FeMoco), wurde durch Röntgenstrukturanalysen aufgeklärt.^[2] Dennoch ist der detaillierte molekulare Mechanismus der N₂-Reduktion und der gleichzeitig stattfindenden „obligatorischen H₂-Entwicklung“ (OHE) ein Rätsel geblieben. Die OHE ist untrennbar mit der N₂-Reduktion verknüpft und wird auch durch hohen N₂-Druck nicht unterdrückt.^[1, 2] Gleichung (1) gibt die (wahrscheinliche) Grenzstöchiometrie der OHE für FeMo-Nitrogenasen an. Die charakteristische Eigenschaft der OHE ist die N₂-abhängige HD-Bildung in Gegenwart von D₂ [Gl. (2)].



Sie wurde erstmals bereits 1960 beobachtet.^[3] Das resultierende HD muß aus D₂ und Protonen des Wassers gebildet werden. Die N₂-Abhängigkeit ist streng: N₂ läßt sich nicht durch irgendein anderes Nitrogenasesubstrat, z. B. C₂H₂, N₃⁻ oder N₂O ersetzen. Aus der experimentell ermittelten Elektronenbilanz folgt, daß pro zu bildendem HD-Molekül ein Elektron erforderlich ist.^[4] Die strenge N₂-Abhängigkeit der HD-Bildung beweist die enge Kopplung von OHE und N₂-Reduktion und erfordert zwingend das Auftreten einer Reduktionszwischenstufe, die sich *nur* mit N₂ bilden kann. Die mechanistische Aufklärung dieser HD-Bildung läßt daher Einblicke auch in mechanistische Details der N₂-Reduktion und der Wirkungsweise der FeMo-Cofaktoren erwarten.

Es existieren zwei Mechanismusvorschläge, um die N₂-abhängige HD-Bildung zu erklären. Sowohl beim „Trihydrid“- wie beim „Diazen“-Mechanismus wird angenommen, daß die Nitrogenase erst reduziert werden muß, bevor die HD-Bildung eintreten kann, weil die Bildung von HD ebenso wie die von NH₃ und H₂ Elektronen erfordert.

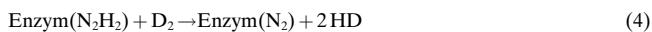
Der Trihydrid-Mechanismus (Schema 1) beruht auf dem Kinetikschema von Lowe und Thorneley für die Nitrogenase und auf Modellreaktionen von Distickstoff(phosphor)molybdän-Komplexen wie [Mo(N₂)₂(PR₃)₄]:^[5] Mehrfache Elektronenübertragungen und Protonierungen überführen die Nitro-



Schema 1. Trihydrid-Mechanismus der N₂-abhängigen HD-Bildung.

genase in einen Zustand, in dem das Mo-Zentrum des FeMoco N₂- und Hydridliganden bindet. Austausch der Hydridliganden gegen D₂, Abspaltung von N₂ und Protonierung der resultierenden freien Koordinationsstelle (□) ergeben eine [Mo(H)(D)₂]-Spezies, die HD freisetzt. Eine direkte Wechselwirkung zwischen N₂- und H/D-Liganden tritt dabei auf keiner Stufe auf. N₂ ist im entscheidenden Schritt der HD-Bildung nicht an das Mo-Zentrum gebunden und fungiert im wesentlichen nur als Platzhalterligand. Dies wirft die Frage auf, warum N₂ für diese HD-Bildung unerlässlich und nicht durch andere Nitrogenasesubstrate zu ersetzen ist, die ebenso als Zwei-Elektronen-Liganden fungieren können, z. B. N₃⁻ oder N₂O.

Der Diazen-Mechanismus vermeidet dieses Problem durch den Vorschlag, daß N₂H₂ als enzymgebundene spezifische Schlüsselzwischenstufe der N₂-Reduktion auftritt, die sich nach Gleichung (3) bildet.^[3, 4] Für die Bildung von HD wird nach Gleichung (4) ein Angriff von D₂ auf diese N₂H₂-Zwischenstufe postuliert, wobei sich enzymgebundenes N₂ (zurück-)bildet. Gleichung (4) läßt sich als „D₂-katalysierte



N₂H₂-Zersetzung“ zusammenfassen.^[4] Dieser Mechanismus stützt sich auf die Elektronenbilanz (1e⁻ pro HD), wirft aber die Frage auf, warum N₂ erst reduziert werden soll, um anschließend durch D₂(!) wieder oxidiert zu werden. Der detaillierte molekulare Mechanismus mußte daher spekulativ bleiben. Es ließ sich nie eine chemische Substanz finden, die den H/D-Austausch zwischen D₂ und N₂H₂ katalysiert, wenn dabei die erforderlichen Protonen letztendlich aus Wasser stammen können müssen. Hier beschreiben wir die erste derartige Reaktion.

Der Rutheniumkomplex $[(\mu\text{-N}_2\text{H}_2)\{\text{Ru}(\text{PCy}_3)(\text{'S}_4')\}_2]$ **1a** wurde nach der Methode synthetisiert, die den homologen Eisenkomplex $[(\mu\text{-N}_2\text{H}_2)\{\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4')\}_2]$ ergeben hatte ($\text{H}_2\text{'S}_4' = 1,2\text{-Bis}(2\text{-sulfanylphenylthio)}\text{ethan}$):^[6] N₂H₂ wurde aus K₂N₂(CO₂)₂ und Essigsäure erzeugt und mit [Ru(dmso)-(PCy₃)('S₄')] in THF abgefangen. Acetolyse von K₂N₂(CO₂)₂ mit CH₃COOD ergab das Deuteriumderivat $[(\mu\text{-N}_2\text{D}_2)\{\text{Ru}(\text{PCy}_3)(\text{'S}_4')\}_2]$ **1b**.^[7] Die spektroskopischen Eigenschaften von **1a, b** (siehe Abbildung 2 a und 3 a) und Röntgenstrukturanalysen analoger $[(\mu\text{-N}_2\text{H}_2)\{\text{Ru}(\text{PR}_3)(\text{'S}_4')\}_2]$ -Komplexe (R = Ph, iPr)^[8] stützen den Strukturvorschlag für **1a** in Abbildung 1. Ein *trans*-Diazenligand verbrückt zwei enantio-

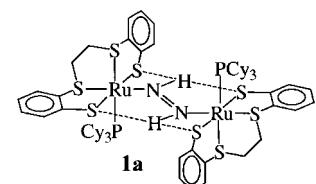


Abbildung 1. Schematische Struktur von **1a**; es ist nur eines der zwei bei Raumtemperatur in Lösung existierenden Diastereomere gezeigt.

[*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dipl.-Chem. A. Fürsattel

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen
Fax: (+49) 9131-852-7367
E-mail: sellmann@anorganik.chemie.uni-erlangen.de

[**] Transition Metal Complexes with Sulfur Ligands, 137. Mitteilung. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit. – 136. Mitteilung: D. Sellmann, J. Utz, F. W. Heinemann, *Inorg. Chem.*, eingereicht.

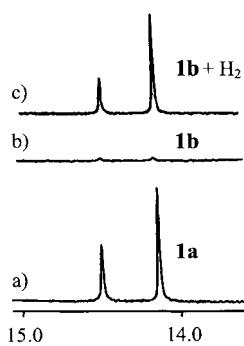


Abbildung 2. Diazenbereich der ^1H -NMR-Spektren (CD_2Cl_2) von a) **1a**, b) **1b** und c) **1b** nach vollständiger Umsetzung mit H_2 .

mere $[\text{Ru}(\text{PCy}_3)(\text{'S}_4)]$ -Fragmente und führt zu zwei gegabelten $\text{N}-\text{H} \cdots (\text{S})_2$ -Brücken. Von **1a** liegen in Lösung bei Raumtemperatur wie von den meisten Komplexen dieses Typs zwei Diastereomere vor. Beide sind zentrosymmetrisch und ergeben jeweils ein ^1H -NMR-Signal für den Diazenliganden (Abbildung 2 a); sie unterscheiden sich nur in der Anordnung der $\text{N}-\text{H} \cdots (\text{S})_2$ -Brücken bezüglich der $[\text{Ru}(\text{PR}_3)(\text{'S}_4)]$ -Fragmente („Wasserstoffbrücken-Diastereomere“).^[8b]

Die Umsetzung von **1a** mit D_2 ergab bereits bei Normaldruck **1b** und HD [Gl. (5a)]. Bei höheren

D_2 -Drücken war der Umsatz entsprechend schneller. Gleichermassen reagierte **1b** mit H_2 zu **1a** und HD [Gl. (5b)]. (Dabei wurde peinlich auf Feuchtigkeitsausschluß geachtet, um jegliche Störung durch Reaktionen nach Gleichung (6) (siehe unten) auszuschließen.) Die Bildung von **1a/b** wurde



anhand der charakteristischen $^1\text{H}/^2\text{H}$ -NMR-Signale des Diazenliganden im Bereich von 14–15 ppm verfolgt (in Abbildung 2b, c für Reaktion (5b) gezeigt). Die Bildung von HD wurde massenspektrometrisch und ^1H -NMR-spektroskopisch bewiesen. Bei der Umsetzung von **1b** mit H_2 (35 bar) in einem NMR-Druckrohr ließ sich zusätzlich zum Signal von **1a** bei $\delta = 4.57$ das 1:1:1-Triplett ($J(\text{H},\text{D}) = 42.51$ Hz) des gebildeten HD nachweisen (Abbildung 3b). Weil nach den

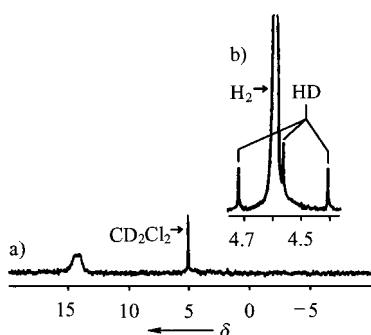


Abbildung 3. a) ^2H -NMR-Spektrum von **1b** in CH_2Cl_2 . b) H_2/HD -Bereich des ^1H -NMR-Spektrums der Umsetzung von **1b** mit H_2 (35 bar) in CD_2Cl_2 .

Gleichungen (1), (2) bzw. (3) die Protonen des reduktiv gebildeten N_2H_2 aus H_2O stammen müssen, wurde auch der H^+/D^+ -Austausch von **1a,b** nach Gleichung (6) untersucht.

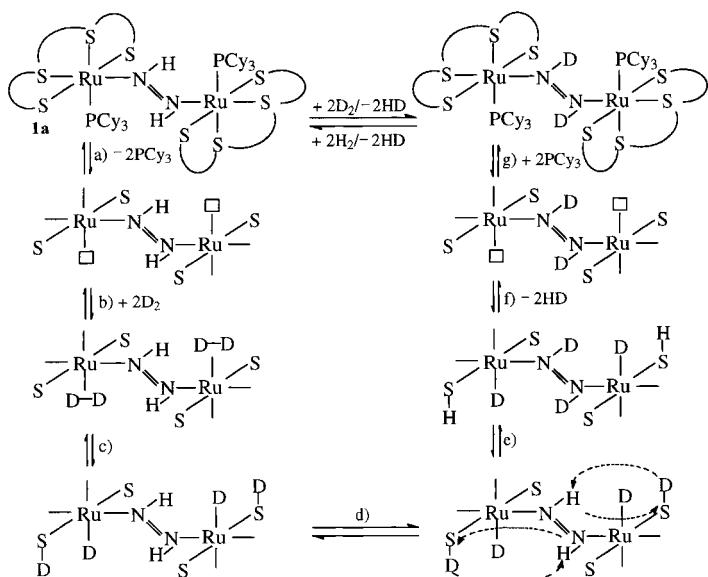


Wie beim isoelektronischen Fe-Komplex $[(\mu-\text{N}_2\text{H}_2)-[\text{Fe}(\text{PPr}_3)(\text{'S}_4)]_2]$ ließ sich ein reversibler H^+/D^+ -Austausch beobachten.^[9] Bemerkenswert ist, daß dieser H^+/D^+ -Aus-

tausch etwa siebenmal langsamer erfolgt als der D_2/H^+ -Austausch nach Gleichung (5a). Die Zusammenfassung der Gleichungen (5) und (6) beweist somit, daß sich HD durch Austausch von D_2 mit N_2H_2 bilden kann, dessen Protonen aus Wasser stammen.

Einblick in den D_2/H^+ -Austauschmechanismus von Reaktion (5a) ergibt sich aus früher erzielten Ergebnissen: 1) Die Komplexe $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{PCy}_3)(\text{'S}_4)]\text{BF}_4$ und $[\text{Ru}(\text{dmso})(\text{PCy}_3)(\text{'S}_4)]$ enthalten labile H_2O - und dmso-Liganden, sind eng mit **1** verwandt und katalysieren die heterolytische Spaltung von H_2 (oder D_2) über $[\text{M}(\eta^2-\text{H}_2)]$ - und $[\text{M}(\text{H})(\text{SH})]$ -Komplexe. Sie katalysieren auch den Platztausch von Hydridliganden und Thiolprotonen.^[10] 2) Die PCy_3 -Liganden im N_2H_2 -Komplex **1a** werden unter Retention der $[(\mu-\text{N}_2\text{H}_2)[\text{Ru}(\text{'S}_4)]_2]$ -Einheit gegen PiPr_3 -Liganden ausgetauscht. Dieser Befund legt nahe, daß in **1a** durch PCy_3 -Abspaltung auch freie Ru-Koordinationsstellen für die Anlagerung und heterolytische Spaltung von $\text{H}_2(\text{D}_2)$ gebildet werden können.^[7b, 10]

Anwendung dieser Ergebnisse auf die Reaktionen (5) legt für den D_2/NH - bzw. H_2/ND -Austausch von **1** den Mechanismus nach Schema 2 nahe: Essentielle Gerüstatome von **1**

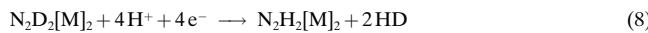
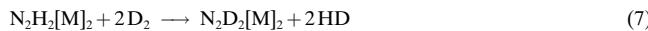


Schema 2. D_2/NH -Austausch von **1a**. Die Pfeile in der rechten unteren Formel sollen nur den intramolekularen H/D-Austausch andeuten, der nach vorheriger D_2 -Heterolyse möglich ist; sie sollen keine simultane H/D-Wanderung implizieren.

sind die Ru-Zentren, die Thiolat-Donor- und die Diazen-Atome. Abspaltung von PCy_3 (Schritt a) ergibt freie Koordinationsstellen (\square), an die sich D_2 anlagern kann (Schritt b), das durch den konzentrierten Angriff der Lewis-sauren Ru-Zentren und der Brønsted-basischen Thiolat-Donoratome heterolytisch in D^- und D^+ gespalten wird (Schritt c). Intramolekularer Platztausch der aciden Diazen-Protonen und Thiol-Deuteronen (Schritte d und e) ergibt den N_2D_2 -Komplex, der HD freisetzt (Schritt f). Anlagerung von PCy_3 liefert **1b** (Schritt g).

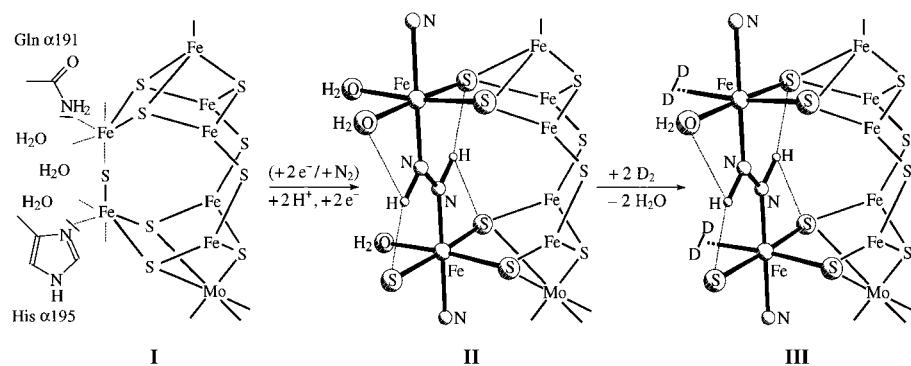
Diese Ergebnisse stützen somit den Diazen-Mechanismus, der die N_2 -Abhängigkeit der nitrogenasekatalysierten HD-

Bildung erklärt. Sie erfordern trotzdem eine weitergehende Diskussion, weil die Gleichungen (5) offensichtlich im Gegensatz zu Gleichung (4) stehen. Die Gleichungen (5) zeigen, daß H₂- oder D₂-Angriffe gebundenes N₂H₂ nicht zu N₂ zersetzen, sondern legen nahe, daß die N₂-abhängige HD-Bildung auf der Diazen-Ebene erfolgt. Mit anderen Worten: Die Diazen-Reduktionsstufe bleibt im Verlauf der HD-Bildung erhalten und geht nicht zurück auf die N₂-Stufe. Dies erzwingt eine wichtige Schlußfolgerung für den Gesamtmechanismus der N₂-abhängigen HD-Bildung: Die Reaktion (5a), umformuliert als Gleichung (7), verwertet nur eine Hälfte des D₂ für die HD-Bildung, bindet die andere Hälfte im Diazenliganden, und sie benötigt *keine* Elektronen. Um auch das diazengebundene Deuterium zu verwerten und die HD-Bildung katalytisch werden zu lassen, muß eine Reaktion nach Gleichung (8) ablaufen. Addition der Gleichungen (7) und (8) ergibt Gleichung (9), die die biochemisch experimentell ermittelte Stöchiometrie der nitrogenasekatalysierten N₂-abhängigen HD-Bildung (1e⁻ pro HD) wiedergibt.



Diese Überlegungen zeigen, daß sogar auf der Diazen-Ebene zwei unterscheidbare HD-Bildungswege berücksichtigt werden müssen. Es kann aber vorausgesetzt werden, daß der H⁺/e⁻-Fluß in der Nitrogenase auch nach Erreichen der Diazen-Stufe erhalten bleibt. Um Reaktion (8) zu erzielen, kann dann ein Schema vorgeschlagen werden, das Schema 2 sehr ähnlich ist. Es enthält als zusätzlichen Elementarschritt eine H⁺-Reduktion, für die ein chemischer Präzedenzfall an Eisen-Schwefel-Zentren bekannt ist.^[11]

Im Hinblick auf die FeMo-Cofaktoren sind die hier berichteten Resultate zwangsläufig mit dem kürzlich vorgeschlagenen Konzept für die FeMoco-Funktionsweise zu vereinbaren und stützen dieses.^[12] Dieses Konzept schlägt vor, daß die für die Aktivierung der Nitrogenase erforderliche Reduktion eine Öffnung des FeMoco-Cluster bewirkt. Eine Fe-S-Fe-Brücke dissoziiert, und benachbarte Aminosäure-Donoren (von Gln^α191 und His^α195) sowie H₂O-Moleküle werden zusätzlich koordiniert, so daß zwei (von den anderen Fe-Zentren herausgehobene) fünffach-koordinierte Low-spin-Fe^{II}-Zentren entstehen. Der (variable) Raum zwischen diesen beiden Fe-Zentren kann N₂ ebenso wie dessen Reduktionsprodukte N₂H₂, N₂H₄ und 2NH₃ aufnehmen. Schema 3 verdeutlicht die N₂H₂-Stufe. Analog zur PCy₃-Abspaltung aus **1** kann hier die Abspaltung der H₂O-Liganden freie Koordinationsstellen an den beiden herausgehobenen Fe-Zentren erzeugen, um die nachfolgende D₂-Anlagerung und den D₂/H⁺-Austausch zu ermöglichen. Es sei auch darauf



Schema 3. Öffnung des FeMo-Cofaktors vom Ruhezustand **I** in den aktiven Zustand **II** und Katalyse des D₂/H⁺-Austausches (**III**).

hingewiesen, daß die anderen labilen H₂O-Liganden eine zusätzliche Addition von CO oder anderen nichtkompetitiven N₂-Reduktionsinhibitoren gestatten.

Experimentelles

Wenn nicht anders vermerkt, wurden die Reaktionen in absoluten Lösungsmitteln unter Stickstoff bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Reaktionsgase wurden mit Na/K-Legierung getrocknet, die Reaktionsgeschwindigkeiten anhand des NH/CH-Intensitätsverhältnisses der Diazenprotonen und der aromatischen Protonen des 'S₄'-Liganden abgeschätzt. ¹H-NMR-Spektren sind dafür wegen der geringeren Linienbreite und größeren Empfindlichkeit besser geeignet als ²H-NMR-Spektren, letztere wurden aber zur Kontrolle ebenfalls aufgenommen.

1a, b: Essigsäure (14 mL, 2.80 mmol, 0.2 M in H₂O) wurde in eine gelbgrüne Suspension von K₂N₂(CO₂)₂ (560 mg, 2.88 mmol) und [Ru(dmso)-(PCy₃)('S₄')] (552 mg, 0.72 mmol) in THF (20 mL) getropft. Die Suspension wandelte sich unter Gasentwicklung in eine dunkelgrüne Lösung um, aus der dunkelgrüne Mikrokristalle ausfielen. Abtrennung der wäßrigen Phase und tropfenweise Zugabe von MeOH (10 mL) zur THF-Phase vervollständigten die Kristallisation. Die ausgefallenen Mikrokristalle wurden nach 1 h abfiltriert, mit MeOH (10 mL) gewaschen und aus CH₂Cl₂/MeOH (-30 °C) umkristallisiert. **1a** (455 mg, 88% Ausbeute) kristallisiert bei dieser Temperatur diastereomerenrein. Korrekte Elementaranalyse; ¹H-NMR (269.6 MHz, CD₂Cl₂, -30 °C): δ = 14.15 (s, 1H, N₂H₂), 7.55–6.75 (m, 8H, C₆H₄), 2.85–2.60 (m, 2H, C₂H₄), 2.10–0.85 (m, 35H, C₂H₄, P(C₆H₁₁)₃); ¹³C[¹H]-NMR (67.7 MHz, CD₂Cl₂, -30 °C): δ = 158.80 (d), 158.00, 134.20, 134.00, 132.80, 131.60, 130.80, 130.30, 128.50, 128.20, 122.30, 121.10 (C₆H₄), 44.80 (d), 38.30 (C₂H₄), 37.60, 30.00, 28.30 (d), 26.70 [P(C₆H₁₁)₃]; ³¹P[¹H]-NMR (109.38 MHz, CD₂Cl₂, -30 °C): δ = 28.00 (s); UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (nm) (ε × 10⁻⁴) = 500 (0.67), 630 (0.40). – **1b:** Verwendung von CH₃COOD/D₂O und CH₃OD sowie Umrückristallisation aus CH₂Cl₂/MeOD (-30 °C) lieferte in analoger Weise **1b**.

D₂/NH-Austausch von **1a** bei Normaldruck: Eine CH₂Cl₂-Lösung von **1a** wurde unter D₂ gerührt und NMR-spektroskopisch vermessen. Die N₂D₂-Signale von **1b** waren nach 48 h zu beobachten. – H₂/ND-Austausch von **1b**: Gesättigte CD₂Cl₂-Lösungen von **1b** wurden mit H₂ unter 1, 35 und 120 bar umgesetzt und ¹H-NMR-spektroskopisch vermessen. Die Umsetzung bei 35 bar wurde in einem Hochdruck-NMR-Rohr der Firma Wilmad (528-PV-1, Innendurchmesser 2.2 mm) durchgeführt. – H⁺/D⁺-Austauschexperiment mit **1b**: Eine gesättigte CD₂Cl₂-Lösung von **1b** wurde mit H₂O in ca. 70fachem Überschuß versetzt, und nach 25 h wurde die Probe NMR-spektroskopisch vermessen.

Eingegangen am 12. Februar 1999 [Z 13026]
International Edition: Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 2023–2026

Stichwörter: Homogene Katalyse • Nitrogenasen • Reaktionsmechanismen • S-Liganden • Stickstoff-Fixierung

- [1] a) B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2983–3011; b) R. R. Eady, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3013–3030.
- [2] J. B. Howard, D. C. Rees, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2965–2982.
- [3] G. E. Hoch, K. C. Schneider, R. H. Burris, *Biochim. Biophys. Acta* **1960**, *37*, 273–279.
- [4] B. K. Burgess, S. Wherland, W. E. Newton, E. I. Stiefel, *Biochemistry* **1981**, *20*, 5140–5146.
- [5] a) C. J. Pickett, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 601–606; b) R. N. F. Thorneley, D. J. Lowe in *Molybdenum Enzymes* (Hrsg.: T. G. Spiro), Wiley, New York, **1985**, S. 221–286; c) G. J. Leigh, *Eur. J. Biochem.* **1995**, *229*, 14–20; d) D. J. Lowe, R. N. F. Thorneley, *Biochem. J.* **1984**, *224*, 887–894.
- [6] D. Sellmann, A. Hennige, *Angew. Chem.* **1997**, *108*, 270–271; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 276–278.
- [7] a) D. Sellmann, T. Gottschalk-Gaudig, F. W. Heinemann, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 571–579; b) T. Gottschalk-Gaudig, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1997**, S. 82–88.
- [8] a) D. Sellmann, E. Böhlen, M. Waeber, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 984–985; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 981–982; b) D. Sellmann, H. Friedrich, F. Knoch, M. Moll, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 76–88.
- [9] D. Sellmann, A. Hennige, F. W. Heinemann, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *280*, 39–49.
- [10] a) D. Sellmann, G. H. Rackelmann, F. W. Heinemann, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 2071–2080; b) D. Sellmann, T. Gottschalk-Gaudig, F. W. Heinemann, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3982–3988, zit. Lit.
- [11] D. Sellmann, M. Geck, M. Moll, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5259–5264.
- [12] D. Sellmann, J. Sutter, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 460–469, zit. Lit.

absorbiert mit $\sigma_a = 4530$ barns bei $\lambda = 179.8$ pm stärker als das Abschirmmaterial Cadmium.^[1] Reines ^{153}Eu hat zwar einen geringeren σ_a -Wert, ist aber sehr teuer. Daher sind noch keine vollständigen, verfeinerten Kristallstrukturdaten von Europiumhydriden bekannt und damit auch kein verlässlicher Wert für den Eu-H-Abstand.^[2]

Der Absorptionsquerschnitt von natürlichem Europium für Neutronen ist jedoch stark wellenlängenabhängig und zeigt ein Minimum bei $\lambda = 72$ pm (Abbildung 1). Wir haben daher

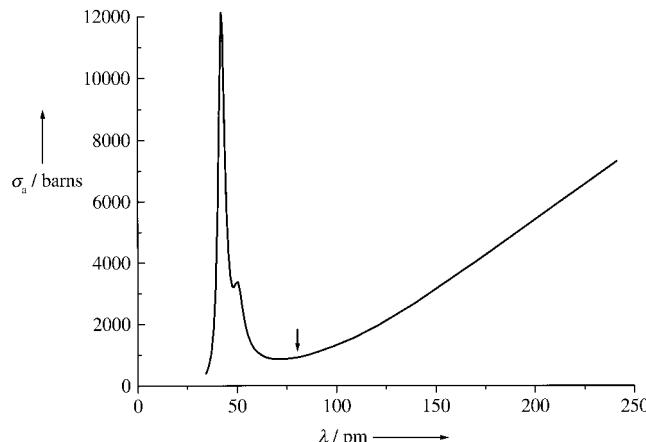


Abbildung 1. Absorptionsquerschnitt von natürlichem Europium für Neutronen in Abhängigkeit der Wellenlänge berechnet nach $\sigma_a = 4\pi/k b_c''$ (k = Wellenvektorbetrag der Neutronenstrahlung; b_c'' = Imaginärteil der kohärenten Streulänge; Daten für b_c'' nach Lynn^[3]). Der Pfeil markiert die bei der Neutronenbeugung verwendete Wellenlänge von 80.45 pm.

Erste Bestimmung von Eu-H-Abständen durch Neutronenbeugung an den neuartigen Hydriden EuMg_2H_6 und EuMgH_4 **

Holger Kohlmann,* Franz Gingl, Thomas Hansen und Klaus Yvon

Für die vollständige Strukturaufklärung von Metallhydriden sind in der Regel Neutronenstreuexperimente unerlässlich. Einige Elemente weisen jedoch derart hohe Absorptionsquerschnitte σ_a auf, daß diese Technik von vornherein aussichtslos erscheint. Natürliches Europium (^{nat}Eu), das zu etwa gleichen Teilen aus den Isotopen ^{151}Eu und ^{153}Eu besteht,

den Versuch unternommen, bei dieser Wellenlänge an ^{nat}Eu enthaltenden Hydriden erstmalig Neutronenstreuexperimente durchzuführen. Dazu boten sich das intensiv karminrote EuMg_2H_6 und das braune EuMgH_4 an, welche die ersten bekannten ternären Eu-Mg-Hydride sind (siehe *Experimentelles*). Da keine Einkristalle verfügbar waren, wurde die Struktur aus Pulverdaten bestimmt. Das Röntgenbeugungsdiagramm von EuMg_2H_6 wurde tetragonal indiziert^[4] und die EuMg_2 -Teilstruktur ab initio gelöst. Die Diagramme von EuMgH_4 ließen auf Isotypie mit orthorhombischem SrMgH_4 (nicht-zentrosymmetrisch) oder BaMgH_4 (zentrosymmetrisch) schließen,^[4, 5] wobei zwischen den beiden Strukturmodellen nicht unterschieden werden konnte. Die Neutronenbeugungsdaten wurden an zwei deuterierten, mehrphasigen Proben an dem mit einem ortsempfindlichen Detektor ausgerüsteten Diffraktometer D20 des Hochflußreaktors am Institut Laue-Langevin (Grenoble) bei $\lambda = 80.45$ pm gesammelt (Abbildung 2). Alle Deuteriumpositionen konnten identifiziert und verfeinert werden, wobei die Präzision für EuMg_2D_6 aufgrund der höheren Transmission deutlich besser war als jene für EuMgD_4 (berechnet: $T = e^{-\mu x} = 0.45$ bzw. 0.08; Tabelle 1 und 2).

EuMg_2H_6 kristallisiert in einem neuen AB_2X_6 -Strukturtyp, der als Auffüllungsvariante des ReO_3 -Typs (BX_3) oder als geordnete Fehlstellenvariante des kubischen Perowskit-Typs (ABX_3) beschrieben werden kann. Wasserstoff besetzt die X -, Magnesium die B- und Europium die Hälfte der A-Plätze. Die Verwandtschaft zum kubischen Perowskit lässt sich anhand

[*] Dr. H. Kohlmann, Dr. F. Gingl,^[+] Prof. Dr. K. Yvon
Laboratoire de Cristallographie

Université de Genève
Quai Ernest Ansermet 24, CH-1211 Genève 4 (Schweiz)
Fax: (+41) 22-7026108
E-mail: Holger.Kohlmann@cryst.unige.ch

Dr. T. Hansen
Institut Laue-Langevin, Grenoble (Frankreich)

[+] Derzeitige Adresse:
National Institute of Materials and Chemical Research, Tsukuba (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften und vom Schweizerischen Bundesamt für Energiewirtschaft unterstützt. Wir danken den Herren Dr. P. Fischer und M. Koch, Paul-Scherrer-Institut, Villigen (Schweiz), für hilfreiche Diskussionen sowie die Leihgabe eines Probenträgers für die Neutronenbeugung und Dr. B. Revaz, Université de Genève (Schweiz), für das Messen der magnetischen Suszeptibilität.