

Darstellung und Struktur ternärer Palladiumhydride A_3PdH_5 mit $A=K, Rb$ und Cs

W. Bronger und G. Auffermann

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Straße 1, W-5100 Aachen (Deutschland)

(Eingegangen am 22. Februar 1992)

Abstract

Complex ternary palladium hydrides A_3PdH_5 where $A=K, Rb$ and Cs were synthesized by the reaction of the alkali metal hydrides with palladium sponge under a hydrogen pressure of 70 bar and at temperatures between 300 and 350 °C. X-ray investigations on powdered samples and elastic neutron diffraction experiments on the deuterated compounds led to a complete structure determination. The atomic arrangement in all three hydrides is of the Rb_3PdF_5 type and contains hydrogen atoms bonded in two different ways: in square planar $[PdH_4]^{2-}$ units and octahedrally coordinated by six alkali metal ions. A reaction scheme for the synthesis of alkali metal palladium hydrides is discussed.

Zusammenfassung

Die Synthese der komplexen Palladiumhydride A_3PdH_5 mit $A=K, Rb$ und Cs gelingt durch Umsetzung der Alkalimetallhydride mit Palladiumschwamm unter einem Wasserstoffdruck von 70 bar bei Reaktionstemperaturen von 300 bis 350 °C. Röntgenographische Untersuchungen an pulverförmigen Proben und elastische Neutronenbeugungsexperimente an den deuterierten Verbindungen führten zur Strukturauflösung. Die drei Hydride kristallisieren im Rb_3PdF_5 -Typ. Die Struktur enthält unterschiedlich gebundene Wasserstoffatome: zum einen findet man planare $[PdH_4]^{2-}$ -Baueinheiten, zum anderen Hydridionen, die oktaedrisch von sechs Alkalimetallionen koordiniert sind. Ein Reaktionsschema für die Synthese der ternären Alkalimetallpalladiumhydride wird diskutiert.

1. Einleitung

Über einige ternäre Hydride in den Systemen Alkalimetall/Palladium/Wasserstoff konnten wir bereits berichten. Die Untersuchungen zeigten, daß in Abhängigkeit von dem eingestellten Wasserstoffdruck und der Reaktionstemperatur Phasen der Zusammensetzung Na_2PdH_2 , A_3PdH_3 , A_2PdH_4 ($A=K, Rb, Cs$) und Rb_3PdH_5 auftreten [1–5]. Die charakteristischen Baueinheiten dieser ternären Palladiumhydride sind entweder lineare $[PdH_2]^{2-}$ - oder planare $[PdH_4]^{2-}$ -Baugruppen, die durch die Alkalimetallionen separiert werden. In den Strukturen der alkalimetallreicheren Hydride findet man außerdem iso-

lierte Hydridionen, die oktaedrisch von sechs Alkalimetallionen koordiniert sind.

Ergänzende Untersuchungen ergaben inzwischen, daß auch von Kalium und Cäsium ternäre Hydride mit der Zusammensetzung A_3PdH_5 existieren. Im folgenden wird über diese neuen ternären Hydride berichtet, wobei die Verbindung Rb_3PdH_5 der Vollständigkeit halber mit aufgeführt ist.

2. Synthesen

Die Darstellung von K_3PdH_5 und Cs_3PdH_5 gelingt durch Umsetzung der Alkalimetallhydride mit Palladiumschwamm im molaren Verhältnis von 3,5:1 in einer Wasserstoffatmosphäre. Die Reaktionstemperaturen betragen 300 bis 350 °C bei einem Wasserstoffdruck von 70 bar und einer Versuchsdauer von acht Stunden.

Die verwendeten Alkalimetallhydride konnten über eine Umsetzung des Metalls (Kalium: Koch Light Laboratories, angegebener Reinheitsgrad 99,97% und Cäsium: Johnson Matthey, angegebener Reinheitsgrad 99,9%) mit Wasserstoff gewonnen werden. Als Reaktionsgefäß diente ein Stahllautoklav. Die Reinigung des Wasserstoffs erfolgte über einen Eisen-Titan-Hydrid-Speicher. Den eingesetzten Palladiumschwamm erhielten wir durch Reduktion von $Pd(NH_3)_2Cl_2$ im Wasserstoffstrom bei 250 °C.

Die benutzten Versuchsanordnungen sind in einer früheren Mitteilung detailliert beschrieben [6]. Alle Verbindungen fielen als farblose Pulver an. Die entsprechenden Deuteride konnten nach einem analogen Verfahren hergestellt werden.

3. Strukturuntersuchungen

Röntgenographische Untersuchungen bei Raumtemperatur an pulverförmigen Präparaten von A_3PdD_5 – zum Vergleich der Ergebnisse mit Neutronenbeugungsexperimenten werden hier immer die Deuteriumverbindungen aufgeführt – ergeben Gitterkonstanten und Intensitätswerte, die eine Isotypie mit der tetragonalen Struktur der ternären Platinhydride A_3PtD_5 [7] anzeigen. Zur Beantwortung der Frage, ob bei den ternären Palladiumhydriden in Analogie zu den komplexen Platinhydriden A_3PtH_5 [7] Phasenumwandlungen auftreten, wurden röntgenographische Untersuchungen in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt. Die Auswertung der Messungen zeigte, daß keine Phasenübergänge unterhalb der Zersetzungstemperaturen der Hydride auftreten. Untersuchungen unter erhöhtem Wasserstoffdruck sind geplant, da dann möglicherweise Phasenübergänge beobachtet werden können.

Die Ergebnisse der Neutronenbeugungsexperimente, welche die röntgenographischen Messungen zur Bestimmung der Palladium- und Alkalimetallatomlagen bestätigen, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Deuteride wurden am TAS I des DR3 im Risø National Laboratory, Dänemark auf-

TABELLE 1

A_3PdD_5 (A=K, Rb, Cs): Ergebnisse der Untersuchungen zur Struktur über Neutronenbeugungsexperimente

	K_3PdD_5 295 K	Rb_3PdD_5 295 K	Cs_3PdD_5 295 K
a (Å)	7,432(3)	7,800(3)	8,301(7)
c (Å)	5,811(2)	5,987(2)	6,024(5)
Raumgruppe	$P4/mbm$	$P4/mbm$	$P4/mbm$
Z	2	2	2
Zahl der Reflexe	42	39	38
2θ -Bereich	$10,0^\circ-99,9^\circ$	$12,0^\circ-89,2^\circ$	$10,0^\circ-89,0^\circ$
Wellenlänge (Å)	2,0224	2,0185	2,0224
A1 in	2a	2a	2a
x	0,0	0,0	0,0
y	0,0	0,0	0,0
z	0,0	0,0	0,0
$B(\text{iso})$ (Å ²)	1,2(9)	2,1(3)	2,8(9)
A2 in	4h	4h	4h
x	0,678(3)	0,684(1)	0,679(3)
y	0,178	0,184	0,179
z	0,5	0,5	0,5
$B(\text{iso})$ (Å ²)	2,7(9)	2,1(3)	2,8(9)
Pd in	2d	2d	2d
x	0,0	0,0	0,0
y	0,5	0,5	0,5
z	0,0	0,0	0,0
$B(\text{iso})$ (Å ²)	3,0(9)	1,2(6)	2,8(9)
D1 in	2b	2b	2b
x	0,0	0,0	0,0
y	0,0	0,0	0,0
z	0,5	0,5	0,5
$B(\text{iso})$ (Å ²)	3,9(8)	4,3(3)	2,8(9)
D2 in	8k	8k	8k
x	0,114(1)	0,1079(8)	0,100(3)
y	0,614	0,6079	0,600
z	0,189(2)	0,181(1)	0,191(4)
$B(\text{iso})$ (Å ²)	4,4(5)	4,3(3)	2,8(9)
R -Wert	0,084	0,093	0,097

genommen. Als Probenbehälter dienten Aluminiumröhrchen (Durchmesser: 8 mm; Länge: 35 mm; Wandstärke: 0,05 mm), in die die Substanzen unter Argon eingefüllt und die dann mit einer Dichtung verschlossen wurden. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe des Rietveld- beziehungsweise XTAL-Programms. Für die Streulängen wurden folgende Werte verwendet: K: 3,71 fm; Rb: 7,08 fm; Cs: 5,42 fm; Pd: 5,91 fm; D: 6,674 fm.

4. Diskussion der Ergebnisse

Die tetragonale Struktur der A_3PdH_5 -Phasen läßt sich als eine Gerüststruktur aus eckenverknüpften Oktaedern, die durch die Alkalimettallionen gebildet werden, beschreiben. In diesen Kationenverband sind zum einen isolierte Hydridionen, die die Alkalimetalloctaeder zentrieren und zum anderen planare $[PdH_4]^{2-}$ -Gruppen eingebaut. Der Raumbedarf der $[PdH_4]^{2-}$ -Quadrate bedingt dabei eine Verdrehung der Alkalimetalloctaeder um ihre vierzählige Achse (vgl. Abb. 1). Der Strukturaufbau entspricht dem der ternären Fluoride A_3PdF_5 ($A = Rb, Cs$) [8]. Die häufig beobachtete enge strukturelle Verwandtschaft zwischen komplexen Hydriden und Halogeniden wird hier durch ein weiteres Beispiel belegt.

Vergleicht man die Synthesebedingungen der im System Alkalimetall/Palladium/Wasserstoff auftretenden Phasen, so stellt man fest, daß die Bildung der einzelnen Phasen im wesentlichen vom vorgegebenen Wasserstoffdruck abhängt. Die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen sind in Abb. 2 exemplarisch für das System Rb/Pd/H zusammengefaßt. Auffällig ist, daß mit Zunahme des Reaktionsdruckes Pd(0) zu Pd(2+) oxidiert wird. So entstehen unter Normaldruck die Hydride A_3PdH_3 , während oberhalb von 20 bar H_2 -Druck die A_2PdH_4 -Phasen gebildet werden. Reaktionsdrücke oberhalb von 70 bar führen zum zusätzlichen Einbau von Alkalimetallhydrid, wobei die oktaedrisch von Alkalimettallionen koordinierten Hydridionen als Baueinheiten aus der binären Alkalimetallhydridstruktur erhalten bleiben. Alle drei Hydride sind durch geeignete Reaktionsbedingungen ineinander überführbar. Für die Systeme K/Pd/H und Cs/Pd/H gilt das Schema in Abb. 2 entsprechend, wobei

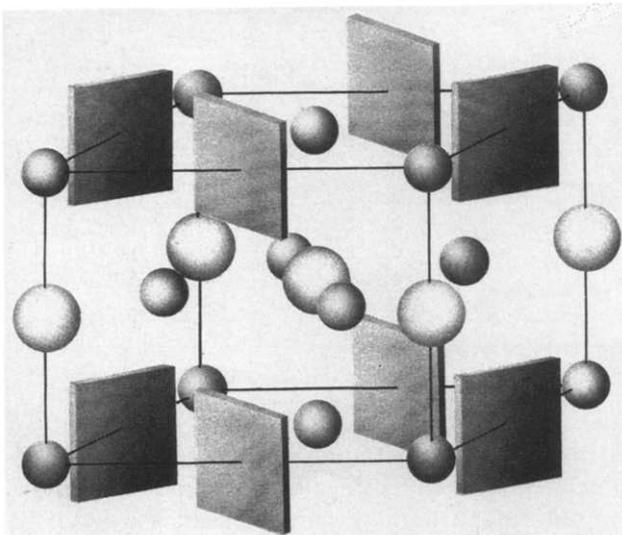


Abb. 1. Atomanordnung von A_3PdH_5 ($A = K, Rb$ oder Cs). Dargestellt sind die planaren $[PdH_4]^{2-}$ -Baueinheiten, die Alkalimettallionen (kleine dunkle Kugeln) und die isolierten Deuteriumionen (große helle Kugeln).

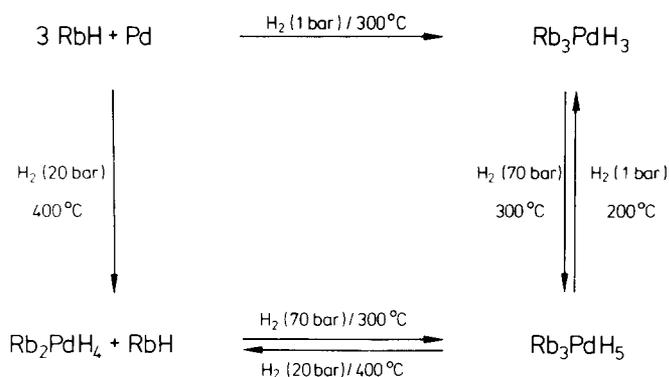


Abb. 2. Reaktionsschema für die im System Rubidium/Palladium/Wasserstoff auftretenden Phasen.

die Reaktionstemperaturen für die Darstellung der Kalium–Palladiumhydride jeweils um 20 bis 50 °C höher liegen. Die gefundene Druckabhängigkeit bei der Bildung der ternären Hydride ist in Einklang mit der für die Hydridbeziehungswise Deuteridionen in den Alkalimetallhydriden und den ternären Palladiumhydriden berechneten Volumeninkremente. Das Volumen der H^- -Ionen nimmt in der Reihenfolge $\text{AH} > \text{A}_3\text{PdH}_3 > \text{A}_2\text{PdH}_4 > \text{A}_3\text{PdH}_5$ ab. Zur Berechnung wurden für die in Abb. 2 aufgeführten Hydride folgende Volumeninkremente angenommen: Rb^+ : 20 cm^3 ; Pd^0 : 9 cm^3 ; Pd^{2+} : 4 cm^3 [9].

Dank

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

Beim Risø National Laboratory, Roskilde, Dänemark, bedanken wir uns für die zur Verfügung gestellte Meßzeit.

Literatur

- 1 D. Noréus, K. W. Törnroos, A. Börje, T. Szabo, W. Bronger, H. Spittank, G. Auffermann und P. Müller, *J. Less-Common Met.*, 139 (1988) 233.
- 2 W. Bronger und G. Auffermann, *J. Less-Common Met.*, 158 (1990) 163.
- 3 W. Bronger und G. Auffermann, *J. Alloys Comp.*, 179 (1992) 235.
- 4 K. Kadir, M. Kritikos, D. Noréus und A. F. Andresen, *J. Less-Common Met.*, 172 (1991) 36.
- 5 W. Bronger und G. Auffermann, *J. Alloys Comp.*, 187 (1992) 87.
- 6 W. Bronger, G. Auffermann und P. Müller, *J. Less-Common Met.*, 142 (1988) 243.
- 7 W. Bronger, G. Auffermann und P. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 566 (1988) 31.
- 8 B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 491 (1982) 245.
- 9 W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag Leopold Voss, Leipzig, 1934.