

Darstellung, Struktur und Phasenumwandlung von Rb_2PdH_4 und Cs_2PdH_4

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

The ternary palladium hydrides Rb_2PdH_4 and Cs_2PdH_4 were synthesized by the reaction of the alkali metal hydrides with palladium sponge under a hydrogen pressure of 20 bar at 400 °C. X-ray investigations on powdered samples in dependence of temperature showed the existence of a reversible phase transition for each compound. The complete structures of the high temperature and low temperature modifications were determined by means of a combination of these X-ray studies with elastic neutron diffraction experiments on the deuterated compounds. The cubic high temperature phases crystallize with a K_2PtCl_6 -type structure in which the chlorine sites are statistically occupied by hydrogen atoms with an occupancy factor of 2/3. The tetragonal structures of the low temperature modifications are characterized by isolated square planar $[\text{PdH}_4]^{2-}$ -groups and are of the K_2PtH_4 -type.

Zusammenfassung

Die Synthese der ternären Palladiumhydride Rb_2PdH_4 und Cs_2PdH_4 gelingt durch Umsetzung der Alkalimetallhydride mit Palladiumschwamm unter einem Wasserstoffdruck von 20 bar bei einer Reaktionstemperatur von 400 °C. Röntgenographische Untersuchungen an pulverförmigen Proben in Abhängigkeit von der Temperatur zeigten, daß für beide Hydride ein reversibler Phasenübergang existiert. Darüberhinaus konnten in Kombination mit elastischen Neutronenbeugungsexperimenten an den deuterierten Verbindungen sowohl die Struktur der Hochtemperaturmodifikationen als auch die der Tieftemperaturmodifikationen aufgeklärt werden. Die Atomanordnung in den kubischen Hochtemperaturphasen entspricht dem K_2PtCl_6 -Typ mit einer 2/3 Besetzung der Chloratompositionen mit Wasserstoffatomen. In der Struktur der tetragonalen Tieftemperaturphasen liegt eine dem K_2PtH_4 -Typ entsprechende, geordnete Verteilung von planaren $[\text{PdH}_4]^{2-}$ -Baugruppen vor.

1. Einleitung

Vor kurzem berichteten wir über die Existenz der beiden ternären Hydride Rb_3PdH_5 und Rb_3PdH_3 [1]. Charakteristisch für ihre Strukturen sind neben den planaren $[\text{PdH}_4]^{2-}$ - beziehungsweise linearen $[\text{PdH}_2]^{2-}$ -Baugruppen Hy-

dridionen, die oktaedrisch von Rubidiumionen koordiniert sind. Bei der Synthese dieser ternären Hydride zeigte sich, daß in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Reaktionsdruck zusätzlich eine alkalimetallärmere Phase existiert, für die wir inzwischen die Zusammensetzung Rb_2PdH_4 bestimmt haben. Im System K/Pd/H konnten Kadir et al. [2] vor kurzem die Struktur der analogen Verbindung K_2PdH_4 vollständig aufklären, die im Na_2PtH_4 -Typ [3] kristallisiert.

Im folgenden wird über die ternären Hydride Rb_2PdH_4 und Cs_2PdH_4 und ihr thermisches Verhalten berichtet.

2. Synthesen

Die Darstellung von Rb_2PdH_4 und Cs_2PdH_4 gelingt durch Umsetzung der entsprechenden Alkalimetallhydride mit Palladiumschwamm im molaren Verhältnis von 2,3:1 in einer Wasserstoffatmosphäre. Die Reaktionstemperatur betrug 400°C bei einem Wasserstoffdruck von 20 bar und einer Versuchsdauer von acht Stunden.

Die verwendeten Alkalimetallhydride konnten über eine Umsetzung des Metalls (Johnson Matthey, angegebener Reinheitsgrad 99,8% (Rb) beziehungsweise 99,9% (Cs)) mit Wasserstoff gewonnen werden. Als Reaktionsgefäß diente ein Stahlautoklav. Die Reinigung des Wasserstoffs erfolgte über einen Eisen-Titan-Hydrid-Speicher. Den eingesetzten Palladiumschwamm erhielten wir durch Reduktion von $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ im Wasserstoffstrom bei 250°C .

Die benutzten Versuchsanordnungen sind in einer früheren Mitteilung detailliert beschrieben [4]. Beide Verbindungen fielen als farblose Pulver an. Während Rb_2PdH_4 phasenrein dargestellt werden konnte, enthielten die Proben von Cs_2PdH_4 in Abhängigkeit von der Kombination des Wasserstoffdrucks mit der Reaktionstemperatur entweder die ternären Hydride Cs_3PdH_5 [5] oder Cs_3PdH_3 [6] beziehungsweise CsH und Palladium als Verunreinigungen.

Die entsprechenden Deuteride konnten nach einem analogen Verfahren hergestellt werden.

3. Strukturen

Röntgenographische Untersuchungen bei Raumtemperatur an pulverförmigen Präparaten von Rb_2PdD_4 und Cs_2PdD_4 – zum Vergleich der Ergebnisse mit Neutronenbeugungsexperimenten werden hier immer die Deuteriumverbindungen aufgeführt – ergeben Gitterkonstanten und Intensitätswerte, die eine Isotypie mit der kubischen Struktur von K_2PtD_4 [7] anzeigen. Zur Beantwortung der Frage, ob auch bei den ternären Palladiumhydriden in Analogie zu den komplexen Platinhydriden der Zusammensetzung A_2PtH_4 [4] Phasenumwandlungen bei tiefen Temperaturen auftreten, wurden röntgenographische Untersuchungen mit der Tieftemperaturguinierkamera Modell G645

(Firma Huber, Rimsting) im Temperaturbereich von 9 bis 300 K durchgeführt. Die Proben befanden sich dazu in einem speziell für luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen entwickelten Flachpräparatehalter [8]. Die Auswertung der Messungen zeigte, daß ein reversibler Phasenübergang von einer kubischen Hochtemperaturphase zu einer tetragonalen Tieftemperaturphase für beide Hydride existiert. Der Verlauf der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abb. 1 exemplarisch für Rb_2PdD_4 dargestellt. Auch die Betrachtung des Volumens pro Formeleinheit in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt, daß offensichtlich keine Unstetigkeit im Verlauf dieser Kurven auftritt.

Die Ergebnisse der Neutronenbeugungsexperimente, welche die röntgenographischen Messungen zur Bestimmung der Palladium- und Alkali-metallatomlagen bestätigen, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Deuteride wurden am TAS I des DR3 im Risø National Laboratory, Dänemark aufgenommen. 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. Für die Tieftemperaturmessungen wurde ein mit Heliumgas betriebener Closed Cycle Refrigerator verwendet, der ein Abkühlen der Proben bis 15 K erlaubte. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe des Rietveld- beziehungsweise XTAL-Programms. Für die Streulängen wurden folgende Werte verwendet: Rb: 7,08 fm; Cs: 5,42 fm; Pd: 5,91 fm; D: 6,674 fm. In Abb. 2 sind die ermittelten Atomanordnungen beider Modifikationen und ihre Strukturzusammenhänge skizziert.

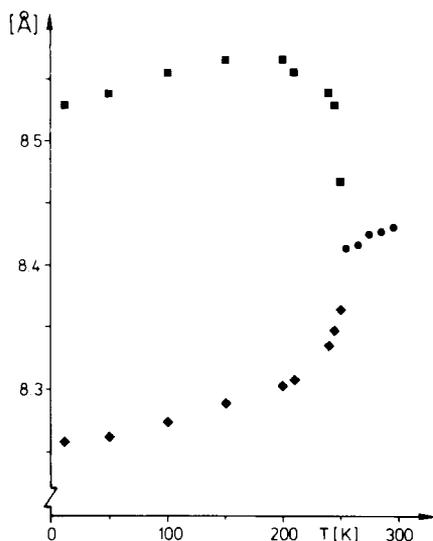


Abb. 1. Rb_2PdD_4 ; Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten aus röntgenographischen Untersuchungen. Für die tetragonale Tieftemperaturmodifikation gilt: ◆ $\equiv a \times 2^{1/2}$ und ■ $\equiv c$. Für die kubische Hochtemperaturmodifikation gilt: ● $\equiv a$.

TABELLE 1

A_2PdD_4 (A=Rb, Cs); Ergebnisse der Untersuchungen zur Struktur über Neutronenbeugungs-experimente

	Rb_2PdD_4		Cs_2PdD_4	
	295 K	15 K	295 K	15 K
a (Å)	8,413(1)	5,827(1)	8,872(9)	6,17(1)
c (Å)		8,495(2)		8,85(1)
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$	$P4_2/mnm$	$Fm\bar{3}m$	$P4_2/mnm$
Z	4	2	4	2
Zahl der Reflexe	16	45	15	45
2θ -Bereich	10,0°–99,9°	10,0°–99,9°	10,0°–99,9°	10,0°–99,9°
Wellenlänge (Å)	2,0224	2,0224	2,0224	2,0224
A in	8c	4d	8c	4d
x	0,25	0,0	0,25	0,0
y	0,25	0,5	0,25	0,5
z	0,25	0,25	0,25	0,25
$B(\text{iso})$ (Å ²)	2,6(2)	0,5(5)	3,2(9)	1,0
Pd in	4a	2a	4a	2a
x	0,0	0,0	0,0	0,0
y	0,0	0,0	0,0	0,0
z	0,0	0,0	0,0	0,0
$B(\text{iso})$ (Å ²)	1,1(3)	0,2(5)	2,8(9)	1,0
D1 in	24e	4e	24e	4e
x	0,1938(7)	0,0	0,180(2)	0,0
y	0,0	0,0	0,0	0,0
z	0,0	0,1971(8)	0,0	0,185(3)
$B(\text{iso})$ (Å ²)	3,8(2)	1,1(2)	2,9(7)	1,0
Besetzungsfaktor	2/3	1	2/3	1
D2 in		4f		4f
x		0,2023(9)		0,182(3)
y		0,2023		0,182
z		0,0		0,0
$B(\text{iso})$ (Å ²)		1,2(2)		1,0
Besetzungsfaktor		1		1
R -Wert	0,077	0,090	0,069	0,109
Phasenumwandlungstemperatur	250 K		225 K	

4. Diskussion der Ergebnisse mit einem Vergleich zwischen A_2PdH_4 - und A_2PtH_4 -Verbindungen

Die in Abschnitt 2 angegebenen Synthesebedingungen zur Darstellung der ternären Alkalimetallpalladiumhydride zeigen, daß die Bildung der einzelnen Phasen im Wesentlichen vom eingestellten Wasserstoffdruck abhängt. Mit steigendem Reaktionsdruck nimmt die oxidierende Wirkung des Wasserstoffs zu, so daß die höhere Oxidationsstufe des Übergangsmetalls sta-

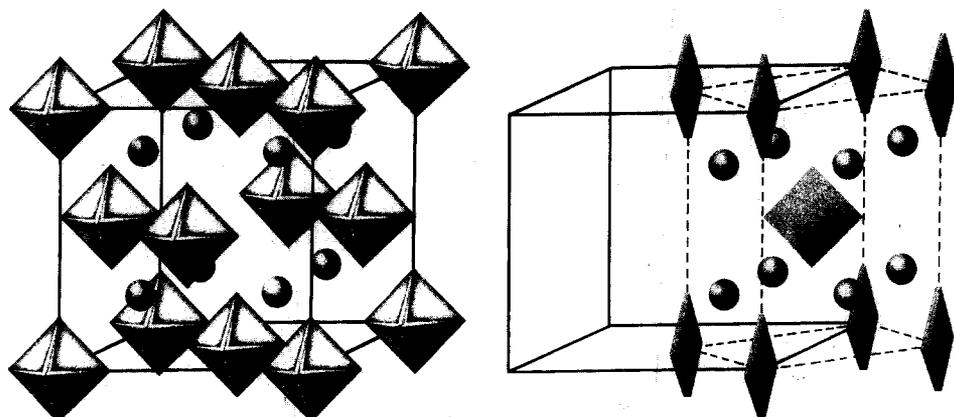


Abb. 2. A_2PdD_4 ($A=Rb$ oder Cs); Atomanordnung der Hoch- (links) und Tieftemperaturmodifikation (rechts). Die Deuteriumpositionen der Pd–D–Oktaeder sind statistisch zu $2/3$ besetzt.

bilisiert wird. Analoge Verhältnisse haben wir bereits bei ternären Hydriden verwandter Systeme beobachtet, z.B. Mg_2RuH_4/Mg_2RuH_6 [9, 10] und Li_3RhH_4/Li_3RhH_6 [11, 12]. Vergleicht man diese Synthesebedingungen mit denen der entsprechenden Platinhydride, so findet man, daß bei letzteren die Oxidationskraft des Wasserstoffs bereits unter Normaldruck ausreicht, um Platin in der Oxidationsstufe 2+ zu stabilisieren. Hier wird erneut die allgemeine Beobachtung bestätigt, daß in den Gruppen der Übergangsmetalle die relative Stabilität höherer Oxidationsstufen mit steigendem Atomgewicht zunimmt. So ist es nicht erstaunlich, daß es uns bisher nicht gelang, ternäre Platinhydride mit Platin in der Oxidationsstufe 0 in Analogie zu den bekannten Pd(0)-Hydriden [13, 14] zu synthetisieren.

Tabelle 2 enthält eine Zusammenstellung der Strukturdaten bisher bekannter ternärer Palladium- und Platinhydride der Zusammensetzung A_2MH_4 ($A=Na, K, Rb$ oder Cs und $M=Pd$ oder Pt). Die Ergebnisse zeigen, daß alle Hochtemperaturphasen (die Struktur von K_2PdD_4 wurde bisher nicht in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht) im K_2PtCl_6 -Typ kristallisieren, wobei die sechs Chloratompositionen durch vier Wasserstoffatome statistisch besetzt werden. Die Atomanordnungen der Tieftemperaturphasen entsprechen dem Na_2PtH_4 - beziehungsweise K_2PtH_4 -Typ. Diese beiden Strukturen unterscheiden sich nur durch die Anordnung der $[MH_4]^{2-}$ -Anionen, die im Na_2PtH_4 -Typ parallel und im K_2PtH_4 -Typ senkrecht zu (001) orientiert sind. So kristallisieren Na_2PtH_4 und K_2PdH_4 im Na_2PtH_4 -Typ, während die Atomanordnungen der übrigen Hydride dem K_2PtH_4 -Typ entsprechen. Auffällig ist, daß alle Molvolumina beim Übergang von den Platinhydriden zu den entsprechenden Palladiumhydriden ansteigen und daß die Phasenumwandlung von der tetragonalen Tieftemperaturstruktur in die kubische Hochtemperaturstruktur in der gleichen Richtung zu höheren Temperaturen verschoben ist. Offensichtlich werden die Bewegungsvorgänge der Wasserstoffatome

TABELLE 2

A_2MD_4 (A = Na, K, Rb und Cs; M = Pt und Pd); Übersicht über die aus Neutronenbeugungsexperimenten ermittelten Ergebnisse: Gitterkonstanten a , c (Å); Molvolumen pro Formeleinheit V_m bzw. pro $[MD_4]^{2-}$ -Gruppe V_{MD_4} (cm^3) [15]; Übergangsmetall-Deuteriumabstände M-D (Å); Phasenumwandlungstemperaturen T (K)

	Na_2PtD_4		K_2PdD_4		K_2PtD_4		Rb_2PtD_4		Rb_2PdD_4		Cs_2PdD_4		Cs_2PtD_4	
	610 K ^b	295 K	295 K	295 K	15 K	295 K	16 K	295 K	15 K	295 K	12 K	295 K	15 K	15 K
Strukturtyp	K_2PtCl_6	Na_2PtD_4	Na_2PtD_4	K_2PtCl_6	K_2PtD_4	K_2PtCl_6	K_2PtD_4	K_2PtCl_6	K_2PtD_4	K_2PtCl_6	K_2PtD_4	K_2PtCl_6	K_2PtD_4	K_2PtD_4
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$Fm\bar{3}m$	$P4_2/mnm$	$Fm\bar{3}m$	$P4_2/mnm$	$Fm\bar{3}m$	$P4_2/mnm$	$Fm\bar{3}m$	$P4_2/mnm$	$Fm\bar{3}m$	$P4_2/mnm$	$P4_2/mnm$
a	7,298(1)	5,255(1)	5,831(1)	8,025(1)	5,582(1)	8,384(1)	5,853(1)	8,413(1)	5,827(1)	8,77(1)	6,114(9)	8,872(9)	6,17(1)	8,85(1)
c	58,5	6,751(1)	7,692(1)	77,8	75,9	88,7	86,4	89,6	86,8	101,6	98,2	105,1	100,0	48,0
V_m	45,5	56,1	78,8	45,8	43,9	48,7	46,4	49,6	46,8	49,6	46,2	53,1	48,0	48,0
V_{MD_4}		43,1	46,8											
M-D1 ^c	1,639(4)	1,625(8)	1,62(1)	1,64(1)	1,69(2)	1,64(1)	1,69(2)	1,630(6)	1,674(7)	1,60(3)	1,58(3)	1,60(2)	1,60(2)	1,60(2)
M-D2 ^c	4 ×	4 ×	4 ×	4 ×	2 ×	4 ×	2 ×	4 ×	2 ×	4 ×	2 ×	4 ×	2 ×	2 ×
T	575	- ^a	195	170	250	150	225	250	150	150	150	225	225	225
Literatur	[16]	[3]	[2]	[7]	[4]	[4]	[4]	[4]	[4]	[4]	[4]	[4]	[4]	[4]

^aVon den Autoren werden keine Angaben zu einer möglichen Phasenumwandlung gemacht.

^bErgebnisse aus röntgenographischen Untersuchungen (die Positionen der Deuteriumatome konnten nicht ermittelt werden).

^cUnter Berücksichtigung der statistischen Besetzung der Deuteriumpositionen in den Hochtemperaturphasen.

innerhalb der größeren $[\text{PdH}_4]^{2-}$ -Baugruppen früher eingefroren als in den entsprechenden $[\text{PtH}_4]^{2-}$ -Gruppen.

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 W. Bronger und G. Auffermann, *J. Alloys Comp.*, **179** (1992) 235.
- 2 K. Kadir, M. Kritikos, D. Noréus und A. F. Andresen, *J. Less-Common Met.*, **172** (1991) 36.
- 3 W. Bronger, P. Müller, D. Schmitz und H. Spittank, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **516** (1984) 35.
- 4 W. Bronger, G. Auffermann und P. Müller, *J. Less-Common Met.*, **142** (1988) 243.
- 5 W. Bronger und G. Auffermann, *J. Alloys Comp.*, **187** (1992) 81.
- 6 W. Bronger und G. Auffermann, unveröffentlicht.
- 7 W. Bronger, G. Auffermann und P. Müller, *J. Less-Common Met.*, **116** (1986) 9.
- 8 P. Müller, unveröffentlicht.
- 9 W. Bronger, *Angew. Chem.*, **103** (1991) 776.
- 10 F. Bonhomme, G. Triscone, K. Yvon, K. Jansen, G. Auffermann, P. Müller, W. Bronger und P. Fischer, *J. Alloys Comp.*, **178** (1992) 161.
- 11 W. Bronger, P. Müller, J. Kowalczyk und G. Auffermann, *J. Alloys Comp.*, **176** (1991) 263.
- 12 W. Bronger, M. Gehlen und G. Auffermann, unveröffentlicht.
- 13 W. Bronger und G. Auffermann, *J. Less-Common Met.*, **158** (1990) 163.
- 14 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.
- 15 W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag Leopold Voss, Leipzig, 1934.
- 16 W. Bronger und G. Auffermann, *J. Less-Common Met.*, **169** (1991) 173.