

# Ternäre Strontium-Rhodium-Hydride

W. Bronger, R. Beißmann und G. Ridder

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Str. 1, D-52056 Aachen (Deutschland)

(Eingegangen am 2. Juni 1993)

## Abstract

The two ternary hydrides  $\text{Sr}_2\text{RhH}_5$  and  $\text{Sr}_8\text{Rh}_5\text{H}_{23}$  can be synthesized by reacting strontium hydride with rhodium in a hydrogen atmosphere. The former compound has already been described by Moyer *et al.* Using neutron diffraction experiments on the deuterated compound we can determine the atomic arrangement of the deuterium atoms in addition to that of the metal atoms. The structure corresponds to the  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  type structure with the chlorine sites statistically occupied by 5/6. The complete structural determination of the second hydride  $\text{Sr}_8\text{Rh}_5\text{H}_{23}$  leads to an atomic arrangement which represents a transition from the  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  type to the perovskite type.

## Zusammenfassung

Durch Umsetzungen von Strontiumhydrid mit Rhodium konnten in einer Wasserstoffatmosphäre die beiden ternären Hydride  $\text{Sr}_2\text{RhH}_5$  und  $\text{Sr}_8\text{Rh}_5\text{H}_{23}$  dargestellt werden. Die erstgenannte Verbindung wurde bereits von Moyer *et al.* beschrieben. Wir konnten über Neutronenbeugungsexperimente am Deuterid ergänzend zu der Atomanordnung der Metallatome die der Deuteriumatome bestimmen. Die Struktur entspricht dem  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ -Typ mit einer statistischen 5/6-Belegung der Chlorpositionen. Die vollständige Strukturbestimmung des zweiten Hydrids  $\text{Sr}_8\text{Rh}_5\text{H}_{23}$  führt zu einer Atomanordnung, die einen Übergang vom  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ -Typ zum Perowskit-Typ darstellt.

## 1. Einleitung

Im System Sr/Rh/H ist bisher nur die Verbindung  $\text{Sr}_2\text{RhH}_5$  bekannt. Sie wurde von Moyer *et al.* [1] aus Strontiumhydrid und Rhodiummetall in einer Wasserstoffatmosphäre synthetisiert und als pulverförmiges Produkt röntgenographisch charakterisiert. Gefunden wurde eine kubische Elementarzelle, in der die Metallatome die Punktlagen des  $\text{CaF}_2$ -Typs besetzen. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden bisher nicht bestimmt, wohl aber für das analog zusammengesetzte Iridiumhydrid  $\text{Sr}_2\text{IrH}_5$ . Hier konnte über Neutronenbeugungsexperimente mit der deuterierten Verbindung der  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ -Typ mit einer statistischen Besetzung der sechs Chloratomlagen durch fünf Deuteriumatome nachgewiesen werden [2]. Darüberhinaus fand man unterhalb 190 K eine tetragonal kristallisierende Modifikation, in der die statistische Unterbesetzung der Wasserstoffpositionen sich nur noch auf zwei trans-Positionen eines gestreckten Oktaeders bezieht. Ungeklärt blieb die Beobachtung, daß die Phasenumwandlung nur unvollständig abläuft und bis 4,2 K An-

teile der kubischen Modifikation nachgewiesen werden konnten.

Eine uns interessierende Frage war: Existiert ein analoger Phasenübergang für die Rhodiumverbindung  $\text{Sr}_2\text{RhH}_5$ ? Zur Beantwortung war eine vollständige Strukturbestimmung einschließlich der Wasserstoffatomlagen erforderlich. Im Verlauf dieser Experimente entdeckten wir ein bisher unbekanntes Strontiumrhodiumhydrid. Im folgenden sind die Ergebnisse unserer Untersuchungen wiedergegeben.

## 2. Synthesen

Zur Darstellung von Strontiumrhodiumhydriden wurden Gemenge aus Strontiumhydrid und Rhodium in einer Wasserstoffatmosphäre umgesetzt.

Das Strontiumhydrid konnte aus dem Metall über eine Reaktion mit Wasserstoff im Stahlautoklaven bei Temperaturen bis 800 °C und einem Druck von 5 bar erhalten werden.

Das eingesetzte Strontiummetall erhielten wir von der Firma Ventron (angegebener Reinheitsgrad 99%);

eine den Stäben anhaftende Oxidhaut wurde unter Argon entfernt. Den Wasserstoff entnahmen wir einem Eisen-Titan-Speichersystem. Das erhaltene weiße binäre Hydrid wurde röntgenographisch untersucht. Es konnten keine Verunreinigungen festgestellt werden.

Das schwarzgrüne ternäre Hydrid  $\text{Sr}_2\text{RhH}_5$  wurde aus einem Strontiumhydrid-Rhodium-Gemenge (molares Verhältnis 2:1) in einer Wasserstoffatmosphäre bei 820 °C und Drücken bis 6 bar dargestellt. Als Reaktionsgefäß diente ein Molybdänschiffchen, die Reaktionszeit betrug 72 Std.

Bei einem molaren Verhältnis von 1,9:1 bezüglich Strontiumhydrid und Rhodiummetall wurde bei 800 °C und einem Wasserstoffdruck von 7 bar ein schwarzrotes Produkt erhalten. Nach den Ergebnissen der Strukturbestimmung, über die im folgenden Kapitel berichtet wird, handelt es sich hier um die Verbindung  $\text{Sr}_8\text{Rh}_5\text{H}_{23}$ .

Bedingt durch die ähnlichen Darstellungsbedingungen für  $\text{Sr}_8\text{Rh}_5\text{H}_{23}$  und  $\text{Sr}_2\text{RhH}_5$  ( $\text{Sr}_8\text{Rh}_4\text{H}_{20}$ ) wurden bei mehreren Versuchen Gemenge beider Verbindungen erhalten. Tabelle 1 zeigt, daß aber trotz der verwandten kubischen Strukturen Guinier-Diagramme eine

eindeutige Phasenanalyse zuließen, und daß mit dieser Charakterisierung die Möglichkeit zur Überprüfung der Phasenreinheit bei den später für Strukturuntersuchungen eingesetzten Produkten gegeben war.

Eine analytische Bestimmung des Rhodium- und Strontium-Gehaltes einer  $\text{Sr}_8\text{Rh}_5\text{H}_{23}$ -Probe ergab folgende Werte: Sr=60,87 Gew.%, Rh=38,84 Gew.% (ber. Sr=56,58%, Rh=41,54%; für  $\text{Sr}_2\text{RhH}_5$  ergibt sich ein Rhodiumgehalt von 36,34%). Auf einer stark belichteten Guinier-Aufnahme der eingesetzten Probe konnten die stärksten Reflexe des SrO-Diagramms festgestellt werden. Berechnet man aus dem gefundenen Rhodiumwert den Anteil an  $\text{Sr}_8\text{Rh}_5\text{H}_{23}$ , so ergibt sich für SrO ein Gewichtsprozentanteil von 6,47, was dem Intensitätsverhältnis der beiden Diagramme nicht widerspricht.

Die ternären Deuteride  $\text{Sr}_2\text{RhD}_5$  und  $\text{Sr}_8\text{Rh}_5\text{D}_{23}$  konnten auf analogen Wegen synthetisiert werden. Im übrigen können apparative Details, welche die Handhabung der äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen erlauben, in früheren Mitteilungen nachgelesen werden [3, 4].

TABELLE 1. Ergebnis der Auswertung eines Pulverdiagramms nach der Guinier-Methode von einem Gemenge aus  $\text{Sr}_8\text{Rh}_5\text{H}_{23}$  und  $\text{Sr}_2\text{RhH}_5$  ( $\lambda=1,54051 \text{ \AA}$ )

Beobachtete Daten					Berechnete Daten			Beobachtete Daten					Berechnete Daten	
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta$	$\sin^2\theta$	$4\theta$	$\sin^2\theta$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta$	$\sin^2\theta$	$4\theta$	$\sin^2\theta$	
$\text{Sr}_8\text{Rh}_5\text{H}_{23}$							$\text{Sr}_2\text{RhH}_5$							
1	1	0	32,78	0,02032	32,80	0,02034	1	1	1	40,22	0,03048	40,45	0,03083	
1	1	1	40,22	0,03048	40,24	0,03051	2	0	0	46,75	0,04104	46,79	0,04111	
2	0	0	46,75	0,04104	46,54	0,04067								
2	1	0	52,07	0,05074	52,13	0,05084								
2	1	1	57,26	0,06113	57,20	0,06101								
2	2	0	66,31	0,08140	66,29	0,08135	2	2	0	66,31	0,08140	66,65	0,08222	
3	0	0	70,43	0,09150	70,44	0,09152								
2	2	1	70,43	0,09150	70,44	0,09152								
3	1	0	74,46	0,10189	74,38	0,10169								
3	1	1	78,18	0,11192	78,16	0,11185	3	1	1	78,53	0,11289	78,52	0,11286	
2	2	2	81,84	0,12219	81,78	0,12202	2	2	2	82,18	0,12316	82,17	0,12312	
3	2	0	85,29	0,13222	85,28	0,13219								
3	2	1	88,71	0,14249	88,67	0,14236								
4	0	0	95,16	0,16272	95,15	0,16270	4	0	0	95,60	0,16414	95,61	0,16416	
3	3	0	101,03	0,18206	101,32	0,18303								
4	1	1	101,03	0,18206	101,32	0,18303								
3	3	1	104,36	0,19341	104,30	0,19320	3	3	1	104,80	0,19493	104,80	0,19494	
4	2	0	107,30	0,20364	107,22	0,20337	4	2	0	107,77	0,20530	107,74	0,20520	
4	2	2	118,45	0,24417	118,42	0,24404	4	2	2	118,96	0,24608	119,00	0,24624	
5	1	1	126,46	0,27479	126,40	0,27455	5	1	1	127,03	0,27702	127,03	0,27702	
3	3	3	126,46	0,27479	126,40	0,27455	3	3	3	127,03	0,27702	127,03	0,27702	
4	4	0	139,15	0,32551	139,12	0,32539	4	4	0	139,85	0,32838	139,84	0,32832	
5	3	1	146,53	0,35603	146,50	0,35590	5	3	1	147,26	0,35908	147,26	0,35910	
6	2	0	158,50	0,40674	158,50	0,40674	6	2	0	159,33	0,41030	159,35	0,41040	
5	3	3	165,60	0,43733	165,58	0,43725	5	3	3	166,51	0,44127	166,49	0,44118	
6	2	2	167,95	0,44752	167,93	0,44741	6	2	2	168,92	0,45173	168,85	0,45144	
4	4	4	177,20	0,48778	177,27	0,48809								
Gitterkonstante $a=7,639(3) \text{ \AA}$							Gitterkonstante $a=7,604(1) \text{ \AA}$							

### 3. Strukturuntersuchungen

#### 3.1. $Sr_2RhH_5$ , $Sr_2RhD_5$

Röntgenographische Untersuchungen des schwarzgrünen Hydrids  $Sr_2RhH_5$  bestätigten die von Moyer *et al.* angenommene Anordnung der Metallatome [1], die der im  $K_2PtCl_6$ -Typ entspricht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Zur Bestimmung der Wasserstoffatompositionen wurden Neutronenbeugungsexperimente am TAS1 im Risø National Laboratory, Dänemark, durchgeführt. Als Probenbehälter diente ein Aluminiumröhrchen (Durchmesser 8 mm, Länge 50 mm, Wandstärke 0,05 mm), in das das Deuterid  $Sr_2RhD_5$  unter Argon eingefüllt und das dann mit einer Vitondichtung verschlossen wurde. Die Auswertung der Meßdaten erfolgte mit Hilfe des Rietveld- beziehungsweise des XTAL-Programms [5]. Für die Streulängen wurden folgende Werte verwendet: Sr=6,88 fm; Rh=5,88 fm; D=6,67 fm.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt. Sie zeigen, daß die von Moyer *et al.* aufgrund einer Analogie zu  $Sr_2IrD_5$  angenommene Wasserstoffatomanordnung bezüglich der Raumtemperaturmessung bestätigt werden kann. Das bei 10,5 K durchgeführte Neutronenbeugungsexperiment läßt bis zu dieser Temperatur aber keine dem  $Sr_2IrD_5$  analoge Phasenumwandlung erkennen (siehe Tabelle 3).

#### 3.2. $Sr_8Rh_5H_{23}$ , $Sr_8Rh_5D_{23}$

Das schwarzrote Hydrid ergibt ein Röntgendiagramm, das dem des kubisch flächenzentrierten  $Sr_2RhH_5$  sehr verwandt ist. Neben einer etwas vergrößerten Gitterkonstanten treten zusätzliche schwächere Reflexe auf. Die Indizierung gelingt kubisch primitiv. Die Intensitäten der 44 beobachteten Reflexe führen in der Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$  zu einer Metallanordnung, die zusätzlich zu der des  $Sr_2RhH_5$  noch ein weiteres Rhodiumatom im Zentrum der Elementarzelle enthält (vergleiche Tabelle 4).

TABELLE 2.  $Sr_2RhH_5$ : Ergebnisse der Untersuchungen zur Struktur über eine Pulverdiffraktometermessung (STADI P2, Firma STOE, Darmstadt; Raumtemperatur;  $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ )

Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$
Zahl der Formeleinheiten	4
Gitterkonstante	7,609(2) $\text{\AA}$
	x y z
Punktlage Rh (4a)	0 0 0
Isotroper Temperaturfaktor	$B=1,2(5) \text{ \AA}^2$
	x y z
Punktlage Sr (8c)	1/4 1/4 1/4
Isotroper Temperaturfaktor	$B=0,9(5) \text{ \AA}^2$
Zahl der Reflexe	21
R-Wert	0,089

TABELLE 3.  $Sr_2RhD_5$ : Ergebnisse der Untersuchungen zur Struktur über Neutronenbeugungsexperimente (TAS1, Risø, Dänemark;  $\lambda=2,0088 \text{ \AA}$ )

Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$	
Gitterkonstante	7,586(1) $\text{\AA}$	7,562(1) $\text{\AA}$
Punktlagen und isotrope Temperaturfaktoren	295 K	10,5 K
Rh (4a)		
x	0	0
y	0	0
z	0	0
B ( $\text{\AA}^2$ )	2,0(9)	0,8 <sup>a</sup>
Sr (8c)		
x	1/4	1/4
y	1/4	1/4
z	1/4	1/4
B ( $\text{\AA}^2$ )	0,8(7)	0,8 <sup>a</sup>
D (24c)		
x	0,228(1)	0,227(1)
y	0	0
z	0	0
Besetzungsfaktor	0,89(2)	0,88(1)
B ( $\text{\AA}^2$ )	0,8(3)	0,4(3)
Zahl der Reflexe	12	12
R-Werte	0,022	0,020

<sup>a</sup>Diese Parameter wurden bei der letzten Verfeinerung nicht mehr freigegeben.

TABELLE 4.  $Sr_8Rh_5H_{23}$ : Ergebnisse der Untersuchungen zur Struktur über eine Pulverdiffraktometermessung (STADI P2, Firma STOE, Darmstadt; Raumtemperatur;  $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ )

Raumgruppe	$Pm\bar{3}m$
Zahl der Formeleinheiten	1
Gitterkonstante	7,638(2) $\text{\AA}$
	x y z
Punktlage Rh1 (1a)	0 0 0
Isotroper Temperaturfaktor	$B=1,5(9) \text{ \AA}^2$
	x y z
Punktlage Rh2 (3c)	0 1/2 1/2
Isotroper Temperaturfaktor	$B=1,3(4) \text{ \AA}^2$
	x y z
Punktlage Rh3 (1b)	1/2 1/2 1/2
Isotroper Temperaturfaktor	$B=1,8(7) \text{ \AA}^2$
	x y z
Punktlage Sr (8g)	0,251(1) x x
Isotroper Temperaturfaktor	$B=1,1(3) \text{ \AA}^2$
Zahl der Reflexe	44
R-Wert	0,099

Neutronenbeugungsexperimente, die analog zu denen im Kapitel 3.1 beschriebenen durchgeführt und ausgewertet wurden, ergaben, daß in der Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$  drei Punktlagen von Deuteriumatomen belegt werden (vergleiche Tabelle 5 und Abb. 1). Dabei werden die Rhodiumatome 1 in der Punktlage 000 regulär oktaedrisch von den Deuteriumatomen 1 im Abstand

TABELLE 5.  $\text{Sr}_8\text{Rh}_5\text{D}_{23}$ : Ergebnisse der Untersuchungen zur Struktur über Neutronenbeugungsexperimente (TAS1, Risø, Dänemark;  $\lambda = 2,0185 \text{ \AA}$ )

Raumgruppe	$Pm\bar{3}m$	
Gitterkonstante	7,625(8) $\text{\AA}$	7,606(8) $\text{\AA}$
Punktlagen und isotrope Temperaturfaktoren	295 K	10 K
Rh1 (1a)		
x	0	0
y	0	0
z	0	0
B ( $\text{\AA}^2$ )	0,7 <sup>a</sup>	0,3 <sup>a</sup>
Rh2 (3c)		
x	0	0
y	1/2	1/2
z	1/2	1/2
B ( $\text{\AA}^2$ )	0,8 <sup>a</sup>	0,3 <sup>a</sup>
Rh3 (1b)		
x	1/2	1/2
y	1/2	1/2
z	1/2	1/2
B ( $\text{\AA}^2$ )	0,8 <sup>a</sup>	0,3 <sup>a</sup>
Sr (8g)		
x	0,251(1)	0,251(1)
y	x	x
z	x	x
B ( $\text{\AA}^2$ )	0,6 <sup>a</sup>	0,7 <sup>a</sup>
D1 (6e)		
x	0,221(5)	0,215(7)
y	0	0
z	0	0
Besetzungsfaktor	1,0	1,0
B ( $\text{\AA}^2$ )	1,2 <sup>a</sup>	0,9 <sup>a</sup>
D2 (6f)		
x	0,248(6)	0,246(7)
y	1/2	1/2
z	1/2	1/2
Besetzungsfaktor	0,86(7)	0,87(9)
B ( $\text{\AA}^2$ )	1,2 <sup>a</sup>	0,9 <sup>a</sup>
D3 (12h)		
x	0,276(4)	0,278(6)
y	1/2	1/2
z	0	0
Besetzungsfaktor	1,0	1,0
B ( $\text{\AA}^2$ )	1,5 <sup>a</sup>	3,0 <sup>a</sup>
Zahl der Reflexe	15	17
R-Werte	0,033	0,047

<sup>a</sup>Diese Parameter wurden bei der letzten Verfeinerung nicht mehr freigegeben.

von 1,69(3)  $\text{\AA}$  koordiniert. Die Deuteriumatome 2 bilden ein Oktaeder um Rh3 (Punktlage: 1/2 1/2 1/2), allerdings sind hier die D-Positionen nur zu 5/6 besetzt und der Abstand ist mit 1,92(5)  $\text{\AA}$  deutlich größer. Die D2-Atome gehören aber gleichzeitig zur Koordinationssphäre der Rh2-Atome (Punktlagen: 1/2 1/2 0, 0 1/2 1/2, 1/2 0 1/2) mit dem innerhalb der Messgenauigkeit gleichen Abstand von 1,89(5)  $\text{\AA}$ . Die oktaedrische Um-

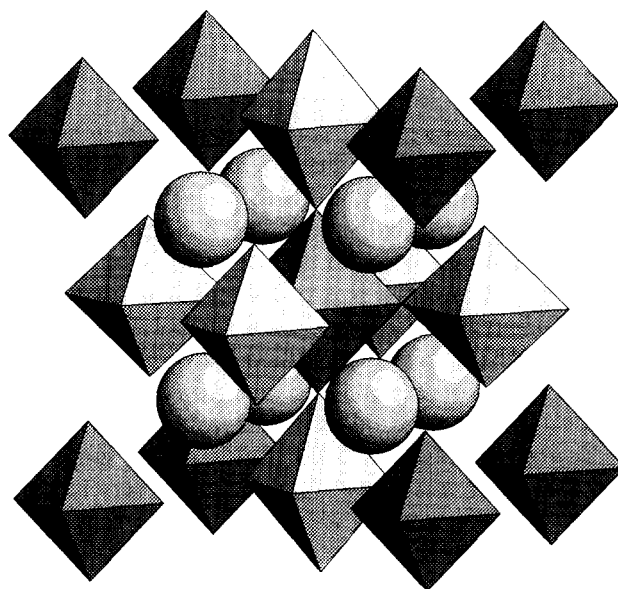


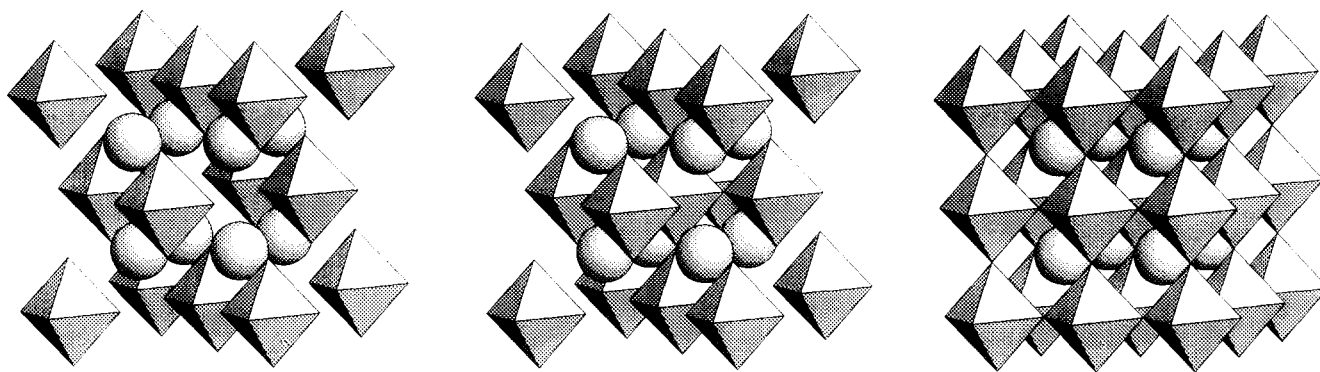
Abb. 1.  $\text{Sr}_8\text{Rh}_5\text{D}_{23}$ : Atomanordnung. Dargestellt sind Strontiumatome und isolierte, reguläre  $\text{RhD}_6$ -Oktaeder, die in ein dreidimensionales Gerüst von eckenverknüpften teilweise verzerrten Rhodium-Deuterium-Oktaedern eingelagert sind.

gebung der Rh2-Atome wird ergänzt durch vier planar koordinierende D3-Atome, wiederum mit dem kurzen Abstand von 1,70(3)  $\text{\AA}$ . Damit ergibt sich aus der Strukturanalyse die Zusammensetzung  $\text{Sr}_8\text{Rh}_5\text{D}_{23}$ .

#### 4. Diskussion

Der bisher unbekannte Strukturtyp des ternären Hydrids  $\text{Sr}_8\text{Rh}_5\text{H}_{23}$  stellt einen interessanten Übergang vom  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ -Typ zum Perowskit-Typ dar. Im erstgenannten ist die Hälfte der durch die Anionen gebildeten eckenverknüpften Oktaederlücken besetzt, im zweiten findet man eine vollständige Besetzung. Im  $\text{Sr}_8\text{Rh}_5\text{H}_{23}$  sind 5/8 der Lücken belegt (vergleiche Abb. 2), die Atomanordnung stellt demnach den ersten Schritt im oben genannten Übergang dar. Die Struktur kommt dadurch zustande, daß zusätzlich zur Besetzung der Oktaederlücken im  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ -Typ die Lücke in der Position 1/2 1/2 1/2 aufgefüllt wird. So existieren im  $\text{Sr}_2\text{RhH}_5$ , das im  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ -Typ mit einer statistischen Belegung der sechs Chlorpositionen durch fünf Wasserstoffatome kristallisiert, ausschließlich isolierte Rhodium-Wasserstoff-Oktaeder, während im  $\text{Sr}_8\text{Rh}_5\text{H}_{23}$  ein dreidimensionales Gerüst eckenverknüpfter Oktaeder auftritt, in das die Strontiumatome und das mit Rh1 in 000 besetzte Wasserstoff Oktaeder eingebettet sind (vergleiche dazu auch Abb. 1).

Die gefundenen Atomabstände entsprechen den strukturellen Gegebenheiten (siehe Tabelle 6). Es existieren unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeit nur zwei verschiedene Rh-D-Abstandswerte: Für nicht ver-

Abb. 2. Idealisierte perspektivische Darstellung der Strukturen des  $K_2PtCl_6$ ,  $Sr_8Rh_5D_{23}$ - und Perowskit-Typs (von links nach rechts).TABELLE 6.  $Sr_2RhD_5$  und  $Sr_8Rh_5D_{23}$ : Atomabstände (Å) aus Neutronenbeugungsexperimenten bei Raumtemperatur

	$Sr_2RhD_5$		$Sr_8Rh_5D_{23}$		
Rh-D	1,74(1)	6x <sup>a</sup>	Rh1-D1	1,69(3)	6x
			Rh2-D3	1,70(3)	4x
			Rh2-D2	1,89(5)	2x <sup>a</sup>
			Rh3-D2	1,92(5)	6x <sup>a</sup>
Sr-D	2,687(1)	12x <sup>a</sup>	Sr-D2	2,69(1)	3x <sup>a</sup>
			Sr-D3	2,70(1)	6x
			Sr-D1	2,71(1)	3x
Sr-Rh	3,285(1)	4x	Sr-Rh3	3,29(1)	1x
			Sr-Rh2	3,30(1)	3x
			Sr-Rh1	3,31(1)	1x
			Rh3-Rh2	3,81(1)	6x

<sup>a</sup>Statistisch nur zu 5/6 belegt.

knüpfende Wasserstoffatome, hier über die Deuteriumatome vermessen, liegen die Werte bei 1,70 Å. Im  $Sr_2RhD_5$  ist der Wert mit 1,74 Å etwas größer, was der Erwartung entspricht, wenn man die statistische Unterbesetzung der D-Positionen mit 5/6 berücksichtigt. Für die verknüpfenden Deuteriumatome im  $Sr_8Rh_5D_{23}$  liegen die Rh-D-Abstände bei 1,90 Å. Die relativ großen Abstände sind sicher vor allem durch die Brückenfunktion der D-Atome bedingt, zusätzlich mitverursacht aber auch durch die Unterbesetzung, die wiederum bei 5/6 liegt.

Warum sind die Wasserstoffatompositionen im  $Sr_2RhD_5$  sowie die verbrückenden Positionen im  $Sr_8Rh_5D_{23}$  statistisch mit 5/6 unterbesetzt? Es spricht dafür, daß es sich hier um weitgehend salzartig aufgebaute Verbindungen handelt, die Isolator- oder allenfalls Halbleitereigenschaften besitzen. So führen die Zusammensetzungen zu den schon bei den Lithium- und Natrium-Rhodium-Hydriden [6, 7] gefundenen und erwarteten Oxidationsstufen +1 und +3 für die Rhodiumatome. Für  $Sr_8Rh_5D_{23}$  ergibt sich eine gemischte Valenz. Aus der gefundenen Atomanordnung und den Abständen bietet sich an, daß die Rhodiumatome in den isolierten  $[RhD_6]$ -Oktaedern die Oxidationsstufe

+3 besitzen, die übrigen vier die Oxidationsstufe +1. Diese Annahme verträgt sich auch mit der gefundenen Koordinationssphäre der Rh2-Atome, die in das Verknüpfungsmuster nur über zwei weiter entfernte trans-Liganden eingebunden sind, während die vier übrigen Deuteriumatome eine planare Koordination mit den erwarteten Abständen für Rhodium(I)-Atome bilden.

Inwieweit die statistisch unterbesetzten Wasserstoffatompositionen durch statische oder dynamische Phänomene bedingt sind, kann aus den bisherigen Untersuchungen noch nicht entschieden werden. Auch wenn bis 10 K keine Phasenumwandlungen gefunden wurden, sind dynamische Vorgänge als Ursache für die gemittelten Strukturen nicht auszuschließen. Geplant sind <sup>1</sup>H- beziehungsweise <sup>2</sup>H-NMR-Untersuchungen sowie inelastische Neutronenstreuexperimente, die uns bei ähnlichen Fragen zur Struktur des  $K_2PtH_4$  weitere Einblicke ermöglichen.

Für die aus den Elementarzellen berechneten Molvolumina der beiden Strontium-Rhodium-Hydride ergeben sich folgende Werte:  $V_1(Sr_8Rh_4H_{20}) = 264,8 \text{ cm}^3$  und  $V_2(Sr_8Rh_5H_{23}) = 268,5 \text{ cm}^3$ . Eine Aufteilung in Volumeninkremente zeigt für den Übergang von 1 nach 2 eine Kontraktion. So ergibt sich als Inkrement eines Wasserstoffatoms, wenn man die übrigen Atome mit konstanten Werten einsetzt ( $Sr^{2+} = 11 \text{ cm}^3$ ,  $Rh^+ = 4,5 \text{ cm}^3$  und  $Rh^{3+} = 1 \text{ cm}^3$  [8]) für die erstgenannte Verbindung 7,9  $\text{cm}^3$  und für die zweite 7,0  $\text{cm}^3$ . Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß  $Sr_8Rh_5H_{23}$  im Vergleich zu  $Sr_8Rh_4H_{20}$  bei höheren Wasserstoffdrücken entsteht. Entsprechende Abfolgen wurden von uns auch bei anderen ternären Hydriden gefunden [9, 10].

#### Dank

Wir danken Herrn Dr. P. Müller und Herrn Dr. J. Huster für die Durchführung von Neutronenbeugungsexperimenten beziehungsweise der temperaturabhängigen Diffraktometermessungen und Frau J. Eyck für

die chemische Analyse. Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung.

#### Literatur

- 1 R.O. Moyer Jr., C. Stanitski, J. Tanaka, M.I. Kay und R. Kleinberg, *J. Solid State Chem.*, 3 (1971) 541.
- 2 J. Zhuang, J.M. Hastings, L.M. Corliss, R. Bau, C.-Y. Wei und R.O. Moyer Jr., *J. Solid State Chem.*, 40 (1981) 352.
- 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 S.R. Hall, J.M. Stewart (eds.), *XTAL 2.6 User's Manual*, Universities of Western Australia and Maryland, 1989.
- 6 W. Bronger, P. Müller, J. Kowalczyk und G. Auffermann, *J. Alloys Comp.*, 176 (1991) 263.
- 7 W. Bronger, M. Gehlen und G. Auffermann, *J. Alloys Comp.*, 176 (1991) 255.
- 8 W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag Leopold Voss, Leipzig, 1934.
- 9 W. Bronger und G. Auffermann, *J. Alloys Comp.*, 187 (1992) 81.
- 10 W. Bronger und G. Auffermann, *J. Alloys Comp.*, 187 (1992) 87.