NEUE VERBINDUNGEN IM Na₂PtS₂- UND IM K₂PtS₂-TYP*

W. BRONGER, S. JÄGER, R. RENNAU und D. SCHMITZ

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Strasse 1, 5100 Aachen (F.R.G.)

(Eingegangen am 8. Mai 1989)

Zusammenfassung

Es wird über die Synthese der Verbindungen Na₂PdSe₂, Na₂PtSe₂, K₂PdS₂, K₂PdSe₂, Rb₂PdSe₂, K₂PdTe₂, Rb₂PdTe₂, K₂PtSe₂, Rb₂PtSe₂, K₂PtTe₂, Rb₂PtTe₂ und Cs₂PtTe₂ berichtet. Die Natriumverbindungen kristallisieren im Na₂PtS₂-Typ (Raumgruppe $Cmc2_1$, Z = 4), die übrigen im K₂PtS₂-Typ (Raumgruppe Immm, Z = 2). Die Verwandtschaftsbeziehungen der beiden Strukturtypen werden diskutiert.

Summary

The chalcogenides Na_2PdSe_2 , Na_2PtSe_2 , K_2PdS_2 , K_2PdSe_2 , Rb_2PdSe_2 , K_2PdTe_2 , Rb_2PdTe_2 , Rb_2PtSe_2 , Rb_2PtSe_2 , Rb_2PtTe_2 , Rb_2PtTe_2 and Cs_2PtTe_2 were synthesized. The sodium compounds crystallize in the Na_2PtS_2 -type (space group $Cmc2_1$, Z = 4), the others in the K_2PtS_2 -type (space group Immm, Z = 2). The relationship between the two structure types will be discussed.

1. Einleitung

In den Systemen Alkalimetall-Platin-Chalkogen, Alkalimetall-Palladium-Chalkogen bzw. Alkalimetall-Nickel-Chalkogen sind Verbindungen der Zusammensetzungen A_2MX_2 [1, 2], $A_2M_3X_4$ [3 · 7] und $A_2M_4X_6$ [8] bekannt. A bedeutet hier ein Alkalimetall, M steht für Pt, Pd oder Ni und X für die Chalkogene S oder Se. In der folgenden Mitteilung soll über weiterführende Arbeiten zur Synthese und Struktur der Verbindungsgruppe A_2MX_2 berichtet werden. Bisher sind die Sulfide Na₂PtS₂, Na₂PdS₂, K₂PtS₂ und Rb₂PtS₂ bekannt.

^{*}Herrn Professor Reginald Gruehn zum 60. Geburtstag gewidmet.

2. Synthesen

Ergänzend zu den bereits bekannten Sulfiden konnte die Verbindung K_2PdS_2 dargestellt werden. Dabei wurden Kaliumcarbonat (Fa. Merck, angegebener Reinheitsgrad 99%), Palladiumschwamm, der durch Reduktion von $Pd(NH_3)_2Cl_2$ mit Wasserstoff bei 250 °C gewonnen wurde, sowie Schwefelblume in einer Argonatmosphäre umgesetzt (vgl. Tabelle 1).

Im Bereich der Selenide A_2MSe_2 konnten die Verbindungen Na_2PtSe_2 , K_2PtSe_2 , Rb_2PtSe_2 , Na_2PdSe_2 , K_2PdSe_2 und Rb_2PdSe_2 dargestellt werden. Als Ausgangssubstanzen wurden folgende Stoffe eingesetzt: Platinschwamm, der durch Reduktion von $(NH_4)_2PtCl_6$ im Wasserstoffstrom bei 220 °C gewonnen werden konnte; Palladiumschwamm (Siehe oben); Na_2CO_3 (Firma Merck, Darmstadt, angegebener Reinheitsgrad 99,9%); K_2CO_3 (siehe oben); Rb_2CO_3 (Firma Ventron, Karlsruhe, angegebener Reinheitsgrad 99,5%).

Zur Synthese der genannten Selenide wurden Gemenge aus Platin oder Palladium und dem jeweiligen Alkalimetallcarbonat in einem Wasserstoffstrom erhitzt, der vor der Reaktionszone bei 500 °C mit Selen beladen wurde (H₂ der Firma Linde, München, angegebener Reinheitsgrad 99,999%). Die eingesetzten molaren Mengen der Feststoffe sowie die Reaktionstemperaturen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Im Bereich der Telluride konnten die Verbindungen K_2PdTe_2 , Rb_2PdTe_2 , Rb_2PdTe_2 , Rb_2PtTe_2 und Cs_2PtTe_2 synthetisiert werden. Hier dienten als Ausgangssubstanzen Palladium oder Platin, das jeweilige Alkali-

TABELLE 1

Zur Synthese der A_2MX_2 -Verbindungen: Molare Mengenverhältnisse in den Edukten sowie Reaktionstemperaturen (vergl. dazu auch Angaben über die Reaktionszeiten im Text)

	Molare Mengenverhält- nisse der Elemente in	Reaktions- temperatur
	den Edukten	(*C)
Na ₂ PdSe ₂	Na:Pd \approx 4:1	800
Na_2PtSe_2	Na:Pt \approx 4:1	750
K ₂ PdS ₂	$K:Pd:S \approx 10:1:6$	850
K ₂ PdSe ₂	$K:Pd \approx 8:1$	800
Rb ₂ PdSe ₂	$Rb:Pd \approx 10:1$	800
K ₂ PdTe ₂	K:Pd:Te ≈ 4:1:3	900
Rb ₂ PdTe ₂	Rb:Pd:Te \approx 3:1:3	900
K ₂ PtSe ₂	$K:Pt \approx 2:1$	600
Rb ₂ PtSe ₂	$Rb:Pt \approx 2:1$	600
K ₂ PtTe ₂	K:Pt:Te ≈ 2:1:3	900
Rb ₂ PtTe ₂	Rb:Pt:Te \approx 4:1:3	900
Cs_2PtTe_2	Cs:Pt:Te \approx 4:1:3	900

metallcarbonat und Tellur (Tellur der Firma Ventron, angegebener Reinheitsgrad 99,5%; Cs_2CO_3 , Firma Merck, angegebener Reinheitsgrad ultrapure). In Tabelle 1 sind die Mischungsverhältnisse der drei eingesetzten Komponenten sowie die Reaktionstemperaturen zusammengestellt. Als Gefässmaterial diente in allen Fällen Korund.

Die Reaktionszeiten lagen im allgemeinen bei drei bis vier Stunden. Wenn aber bei relativ niedrigen Temperaturen gearbeitet werden musste, wie zum Beispiel bei der Darstellung von K₂PtSe₂ und Rb₂PtSe₂, weil sich oberhalb 600 °C K₂Pt₄Se₆ bzw. Rb₂Pt₄Se₆ bilden, mussten die Reaktionszeiten entsprechend verlängert werden. Bei dem Sulfid betrug die Reaktionszeit 24 Stunden.

 K_2PdS_2 bildet rote Nadeln. Bei den Seleniden wurden schwarz glänzende nadelförmige Kristalle erhalten, die im Durchlicht rot erscheinen. Bei den Telluriden erhielten wir erstarrte schwarze Schmelzen; nur in einigen Fällen waren kleine flache, metallisch glänzende Nadeln erkennbar.

Alle Verbindungen sind gegenüber Luft und Feuchtigkeit sehr empfindlich. Das Isolieren von Einkristallen war dadurch erschwert, dass die Kristalle sich bei Berührung verbogen und verdrillten.

3. Untersuchung zur Struktur

Zur Bestimmung der Kristallstrukturen wurden Röntgenbeugungsexperimente an pulverförmigen Substanzproben sowie an Einkristallen der Verbindungen Na₂PtSe₂, K₂PtSe₂, Rb₂PtSe₂ und K₂PtTe₂ durchgeführt. Von dem Sulfid, den übrigen Seleniden und Telluriden gelang es bisher nicht, geeignete Einkristalle zu isolieren (vergl. den vorhergehenden Abschnitt).

Die Pulverdiagramme wurden nach der Guinier Technik aufgenommen (Cu K α_1 -Strahlung, α -Quarz als Eichsubstanz). Die Proben befanden sich in zuvor gereinigten, unter Argon abgeschmolzenen Markröhrchen. Die Auswertung der Diagramme zeigte, dass neben den ternären Chalkogeniden als Nebenprodukte binäre Alkalimetallchalkogenide entstanden waren.

Tabelle 2 enthält die Gitterkonstanten der rhombischen Elementarzellen. Diese sprechen dafür, dass Na_2PtSe_2 und Na_2PdSe_2 im Na_2PtS_2 -Typ kristallisieren, die übrigen im K_2PtS_2 -Typ. Auslöschungsbedingungen sowie Vergleiche zwischen berechneten und beobachteten Reflexintensitäten untermauern diese Annahmen.

Eine Bestätigung brachten die Ergebnisse der Einkristalluntersuchungen, die in Tabelle 3 zusammengefasst sind. Die Messungen der Reflexintensitäten erfolgten mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer, CAD 4, der Firma Enraf-Nonius. Die Rechnungen wurden mit dem SDP-Programmsystem der gleichen Firma durchgeführt. Tabellen mit F_0 - und F_c -Werten können auf Anfrage von den Autoren zur Verfügung gestellt werden.

TABELLE 2

	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Na ₂ PdSe ₂	3,690(1)	10,757(2)	11,338(3)
Na_2PtSe_2	3,686(2)	10,791(3)	11,323(2)
K_2PdS_2	9,339(2)	7,107(2)	3,588(1)
K ₂ PdSe ₂	9,634(2)	7,375(1)	3,731(1)
Rb ₂ PdSe ₂	10,027(2)	7,580(1)	3,768(1)
K ₂ PdTe ₂	10,218(5)	7,868(4)	3,983(1)
Rb_2PdTe_2	10,663(3)	8,102(2)	4,031(2)
K_2PtSe_2	9,627(2)	7,353(2)	3,733(1)
Rb ₂ PtSe ₂	10,046(2)	7,553(3)	3,753(1)
K ₂ PtTe ₂	10,266(4)	7,912(2)	3,949(1)
Rb ₂ PtTe ₂	10,653(3)	8,072(3)	3,995(2)
Cs_2PtTe_2	11,387(5)	9,250(4)	3,994(3)

A₂PdX₂- und A₂PtX₂-Strukturen: Gitterkonstanten (Raumgruppe $Cmc2_1$, Z = 4 für die Natriumverbindungen und Immm, Z = 2 für die übrigen)

4. Diskussion

Charakteristische Baugruppe innerhalb der Strukturen der hier vorgestellten A₂MX₂-Verbindungen ist die eindimensional unendliche "Quadratkette". In den Ketten sind die M-X-Abstände im Rahmen der Fehlergrenze unabhängig von der Art des Alkalimetalls, was durch Tabelle 4 exemplarisch für die Platinverbindungen belegt wird. Die Abmessungen der Quadratketten werden durch den M-X-Abstand sowie den Winkel α (X-M-X) in Kettenrichtung bestimmt. Rechnungen zum elektrostatischen Anteil der Gitterenergie zeigen, dass die Quadratketten $M_n X_{2n+2}$ der Winkel α (X-M-X) ausgehend von 90° für n = 1 mit zunehmendem n kleiner wird. Für eine $[MX_2^{2^-}]$ -Kette mit M²⁺- und X²⁻-Ionen liegt das Energieminimum bei einem Winkel von ungefähr 65°. Die beobachteten Winkel liegen im Bereich von ungefähr 80°. Ursache für die grösseren Winkel ist die Bornsche Abstossung der X-Ionen senkrecht zur Kettenrichtung. Wir haben mit Hilfe eines Born-Mayer-Potentials diese Abstossung berücksichtigt. Dabei zeigt sich, dass im Bereich des Energieminimums kleine Winkeländerungen nur sehr kleine Energieänderungen bewirken. Möglicherweise haben deshalb Packungseffekte Einfluss auf den Winkel α , denn mit zunehmender Grösse der Alkalimetallionen nimmt der Winkel α ab (vergl. dazu Tabelle 5).

Der Vergleich der gemessenen und nach Biltz [9] berechneten Molvolumina lässt erkennen (Tabelle 6), dass die relativ starre Kette ein retardierendes Moment für das Volumen ist. Die Volumenkontraktion nimmt mit grösser werdendem Alkalimetallion zu.

Quadratisch planare Baugruppen können in hexagonal- und kubischdichten Anionenkugelpackungen nicht auftreten. Demgegenüber lässt sich

က
ы
Ŀ
님
斑
7
2

 A_2PtX_2 -Strukturen: Lageparameter, anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} (\hat{A}^2), Anzahl (N) der eingesetzten symmetrieunabhängigen

Reflexe, R-V	Verte u. Abmessur	ıgen (A) der Kristal	lle (mm)				
A tom	x	y	2	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}
Na ₂ PtSe ₂ , Cr	$nc2_1$, Ag K α , $N =$	279, R = 0,054, A	= 0,125.0,025.0,0	125			
Na1 Na2	00	0,435(3) 0,823(2)	$0,128(3) \\ 0,402(3)$	0,032(19) 0,0017(13)	0,025(16) 0,001(1)	0,024(19) 0,0017(16)	$\begin{array}{c} -0,003(14) \\ 0,003(10) \end{array}$
Pt Sel	0 0	0,1362(2) 0,7224(6)	0,25 $0,1286(8)$	0,007(1) 0,009(3)	0,006(1) 0,008(3)	0,0016(1) 0,014(4)	0,001(2) 0,001(3)
Se2 V DtSo Ture	0 0	0,5516(6) 70 B - 0.034 4 -	0,3691(8)	0,015(3)	0,009(3)	0,008(4)	0,003(3)
N2rtoe2, 1111	nm, Ag Nu, N - 2	10, A = 0,034, A =	, u, uo zo, u, u zo, u,	71			
K Pt Se	$\begin{array}{c} 0,1978(5) \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,5\\ 0\\ 0,2214(2) \end{array}$	0 0,5	0,021(2) 0,0126(3) 0,0226(7)	0,029(2) 0,0117(3) 0,0119(7)	0,024(2) 0,0089(3) 0,0105(7)	
$\mathrm{Rb}_{2}\mathrm{PtSe}_{2},$ In	nmm , Ag K α , $N =$	220, R = 0,052, A	= 0,075.0,045.0,0	125			
Rb Pt Se	$\begin{array}{c} 0,1965(4) \\ 0 \\ 0 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,5\\ 0\\ 0,2141(5) \end{array}$	0 0,5	0,022(2) 0,0128(8) 0,020(2)	$\begin{array}{c} 0,029(2) \\ 0,0131(8) \\ 0,014(2) \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,016(2) \\ 0,0031(6) \\ 0,004(1) \end{array}$	
K ₂ PtTe ₂ , Im	mm , Ag K α , $N = 2$	206, R = 0.052, A =	= 0,825.0,075.0,08	101			
K Pt	0,2033(9) 0	0,5 0 0 801 2737	000	0,015(4) 0,0099(9)	0,023(4) 0,0101(8)	0,027(5) 0,0095(8)	
le	ο	0,2213(3)	0,5	(T)0TN'N	(1)010(0)	0,013(1)	

TABELLE 4

A/X	S	Se	Te
Na	2,362	2,470	
К	2,358	2,477	2,639
Rb	2,360	2,477	_

Pt–X-Abstände in A₂PtX₂-Strukturen (Å)

TABELLE 5

Der Winkel a(X-Pt-X) in A₂PtX₂-Strukturen (deg)

A/X	S	Se	Te
Na	82,4	83,4	
К	80,9	82,2	83,1
Rb	79,1	81,5	_

TABELLE 6

Vergleich der Molvolumina von A₂PtX₂-Verbindungen (cm³). Eingesetzte Volumeninkremente (cm³): Na⁺ 6,5; K⁺ 16; Rb⁺ 20; S²⁻ 20,5; Se²⁻ 24; Te²⁻ 32; Pt²⁺ 5. Der obere Wert ist jeweils der experimentell ermittelte, der untere der aus den Inkrementen berechnete

A/X	S	Se	Te
Na	60,66 59	67,82 66	
K	71,73	79,59	96,98
	78	85	101
Rb	79,32	85,77	103,47
	86	93	109

eine Fülle von Strukturtypen mit quadratisch planaren Baugruppen auf eine kubisch primitive Anionenkugelpackung zurückführen [10].

Der K₂PtS₂-Typ lässt sich als mit Kationen partiell aufgefüllte hexagonal primitive Kugelpackung der Schwefelatome beschreiben. Die Raumerfüllung der Kugeln beträgt 60,5%. Es werden von n Kugeln 2nPrismen-, 3n Quadrat- und 2n Dreieckslücken aufgespannt. Die Raumgruppe mit der höchsten Punktsymmetrie (6/mmm) für die Kugeln einer hexagonal primitiven Kugelpackung ist P6/mmm.

 K_2PtS_2 kristallisiert in dieser Raumgruppe im wesentlichen deshalb nicht, weil die Punktsymmetrie der Kationenpunktlagen zu hoch ist. So müsste eine statistische Verteilung von einem Kaliumatom auf eine zweizählige Punktlage und von einem halben Platinatom auf eine dreizählige Punktlage angenommen werden (Vollbesetzung auschliesslich der Prismen-

 $\mathbf{266}$

lücken führt zum B_2Al -Typ). Der Symmetrieabbau aus der hexagonalen Raumgruppe P6/mmm in die orthorhombische Raumgruppe Immm des K_2PtS_2 -Typs ist in Abb. 1 wiedergegeben. In dieser Raumgruppe werden geordnet die Hälfte der durch Schwefelatome aufgespannten Prismenlücken durch Alkalimetallatome und ein Sechstel der Quadratlücken durch Platinatome besetzt. Die Besetzung erfolgt derart, dass eindimensionale $[PtS_{4/2}^2]$ -Ketten und eine dreidimensionale, schachbrettartige Anordnung von $[K_2S_{8/4}^2]$ -Doppelprismen entstehen (Abb. 2).

Die Betrachtungsweise der hochsymmetrischen idealen Atomanordnung erlaubt einen Zugang zu einem Strukturvergleich zwischen dem K_2PtS_2 -Typ und dem Na₂PtS₂-Typ. Abbildung 3 stellt Projektionen der beiden Strukturen in Kettenrichtung dar. Die verzerrt trigonal prismatische Koordination der Kaliumatome im K_2PtS_2 -Typ wird im Na₂PtS₂-Typ so abgewandelt, dass die Hälfte der Natriumatome ebenfalls trigonal prismatisch koordiniert ist, während die andere Hälfte der Natriumatome gegenüber Schwefel die Koordinationszahl fünf hat. Das entsprechende Polyeder kann man als verzerrte trigonale Bipyramide beschreiben. Beide Strukturen bieten darüber hinaus ausreichend Platz für die besetzten d²₂-Orbitale der d⁸-Ionen. Im K_2PtS_2 -Typ stehen zwei nicht besetzte trigonale Prismen zur Verfügung, im Na₂PtS₂-Typ ein nicht besetztes trigonales Prisma sowie ein einfach überdachtes trigonales Prisma.



Abb. 1. Symmetrieabbau aus der hexagonalen Raumgruppe P6/mmm einer hexagonal primitiven Anionenkugelpackung in die orthorhombische Raumgruppe Immm des K₂PtS₂-Typs.



Abb. 2. Verknüpfung der Prismen und relative Orientierung der [PtS₂]-Ketten im K₂PtS₂-Typ. Die schraffierten Prismen sind jeweils mit zwei Kaliumatomen besetzt.



Abb. 3. Projektion des Na₂PtS₂-Typs (rechts) und des K₂PtS₂-Typs (links), jeweils längs der Kettenrichtung.

Das Auftreten der trigonalen Prismen als Baueinheiten in beiden Strukturtypen führte uns zu einem Zusammenhang zwischen den beiden Strukturtypen. Hyde *et al.* [11] haben in einer umfassenden Arbeit dargelegt, dass z.T. sehr komplexe Strukturen durch reguläre periodische Verzwilligung schmaler Strukturblöcke aus einfachen Prototypen abgeleitet werden können. Hierbei ist die Zwillingsebene (Spiegelebene) gleichzeitig Verwachsungsebene. Im Gegensatz dazu steht im vorliegenden Fall die Ebene, an der ein Strukturblock gespiegelt wird, senkrecht zur Verwachsungsebene. Abbildung 4 zeigt einen Ausschnitt der K₂PtS₂-Struktur als Projektion längs [001]. Vom K₂PtS₂-Typ gelangt man zum Na₂PtS₂-Typ, indem man



Abb. 4. Ableitung des Na_2PtS_2 -Typs (c) aus dem K_2PtS_2 -Typ (a), dargestellt als Projektion längs der Kettenrichtung (vergl. Abb. 3). Der rechts der senkrechten Linien (Projektion der Verwachsungsebene) dargestellte Teil einer Struktur wird jeweils an den waagerechten Linien gespiegelt; (b) stellt einen Zwischenschritt dar. Die Bereiche der prismatischen Koordination der Alkalimetallatome sind schraffiert, die entstehenden Polyeder um die Alkalimetallatome mit der Koordinationszahl fünf sind unschraffiert.

TABELLE 7

		Ideal	Real	
Raumgruppe		$Cmc2_1$	Cmc2 ₁	
a:b:c		1:2,65:2,62	1:2,94:3,07	
Na(1)	x y z	0 0,50 0,083	0 0,431 0,118	
Na(2)	x y z	0 0,786 0,417	0 0,829 0,407	
Pt	x y z	0 0,143 0,25	0 0,135 0,25	
S(1)	x y z	0 0,786 0,125	0 0,719 0,128	
S(2)	x y z	0 0,5 0,375	0 0,549 0,363	

Reale und ideale Parameter für Na₂PtS₂

fortlaufend jeden Block an einer fiktiven Ebene $(3\overline{4}0)$ spiegelt. Abbildung 4 zeigt Ausschnitte des auf diese Weise entstehenden Na₂PtS₂-Typs. Es ergibt sich, dass die Spiegelebenen zusammen mit der Translation Gleitspiegelebenen ergeben, welche der *c*-Gleitung der Raumgruppe $Cmc2_1$ entsprechen, in der Na₂PtS₂ kristallisiert.

Wir haben in der Literatur kein Beispiel für diesen Zusammenhang finden können. Er wird bestätigt über einen Vergleich von Gitterkonstanten und Lageparametern der realen Na₂PtS₂-Struktur mit der aus dem hexagonalen Aristotyp abgeleiteten idealen Anordnung (vergl. Tabelle 7).

Literatur

- 1 W. Bronger, O. Günther, J. Huster und M. Spangenberg, J. Less-Common Met., 50 (1976) 49.
- 2 W. Bronger und O. Günther, J. Less-Common Met., 27 (1972) 73.
- 3 J. Huster und W. Bronger, J. Solid State Chem., 11 (1974) 254.
- 4 W. Bronger und J. Huster, J. Less-Common Met., 23 (1971) 67.
- 5 O. Günther und W. Bronger, J. Less-Common Met., 31 (1973) 255.
- 6 W. Bronger, R. Rennau und D. Schmitz, Z. Kristallogr., 178 (1987) 39.
- 7 W. Bronger, R. Rennau und D. Schmitz, Z. Kristallogr., 183 (1988) 201.
- 8 W. Rüdorff, A. Stössel und V. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem., 357 (1968) 264.
- 9 W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Verlag Leopold Voss, Leipzig, 1934.
- 10 R. Rennau, Dissertation, Aachen, 1988.
- 11 B. G. Hyde, S. Andersson, M. Bakker, C. M. Plug and M. O'Keefe, Progr. Solid State Chem., 12 (1982) 273.