

Kristallzucht und Strukturaufklärung von $K_2[Pt(CN)_4Cl_2]$, $K_2[Pt(CN)_4Br_2]$, $K_2[Pt(CN)_4I_2]$ und $K_2[Pt(CN)_4Cl_2] \cdot 2H_2O$

Crystal Growth and Crystal Structure Determination of $K_2[Pt(CN)_4Cl_2]$, $K_2[Pt(CN)_4Br_2]$, $K_2[Pt(CN)_4I_2]$ and $K_2[Pt(CN)_4Cl_2] \cdot 2H_2O$

Claus Mühle, Andrey Karpov, Jürgen Nuss und Martin Jansen

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart, Deutschland
Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Jansen. E-mail: m.jansen@fkf.mpg.de

Z. Naturforsch. **59b**, 567 – 572 (2004); eingegangen am 6. Februar 2004

Crystals of $K_2Pt(CN)_4Br_2$, $K_2Pt(CN)_4I_2$ and $K_2Pt(CN)_4Cl_2 \cdot 2H_2O$ were grown, and their crystal structures have been determined from single crystal data. The structure of $K_2Pt(CN)_4Cl_2$ has been determined and refined from X-ray powder data. All compounds crystallize monoclinically ($P2_1/c$; $Z = 2$), and $K_2Pt(CN)_4X_2$ with $X = Cl, Br, I$ are isostructural. $K_2Pt(CN)_4Cl_2$: $a = 708.48(2)$; $b = 903.28(3)$; $c = 853.13(3)$ pm; $\beta = 106.370(2)^\circ$; $R_p = 0.064$ ($N(hkl) = 423$). $K_2Pt(CN)_4Br_2$: $a = 716.0(1)$; $b = 899.1(1)$; $c = 867.9(1)$ pm; $\beta = 106.85(1)^\circ$; $R(F)_{N'} = 0.026$ ($N'(hkl) = 3757$). $K_2Pt(CN)_4I_2$: $a = 724.8(1)$; $b = 914.5(1)$; $c = 892.1(1)$ pm; $\beta = 107.56(1)^\circ$; $R(F)_{N'} = 0.025$ ($N'(hkl) = 2197$). $K_2Pt(CN)_4Cl_2 \cdot 2H_2O$: $a = 763.76(4)$; $b = 1143.05(6)$; $c = 789.06(4)$ pm; $\beta = 105.18(1)^\circ$; $R(F)_{N'} = 0.021$ ($N'(hkl) = 2281$). Raman and infrared spectroscopy data are reported.

Key words: Dipotassium Tetracyanoplatinate(IV) Dihalides, Platinum Cyanides, Crystal Structures, X-Ray Scattering, Vibrational Spectroscopy

Einleitung

Die Koordinationschemie von Platin in seinen bevorzugten Oxidationsstufen +II und +IV ist in recht uniformer Weise durch das Auftreten ligandenfeldstabilisierter quadratisch – planarer (Pt^{2+} , d^8) und oktaedrischer (Pt^{4+} , d^6) Komplexe charakterisiert. Dabei ordnen sich die komplexen Anionen von Platin(II) im Kristallverband bevorzugt zu Stapeln, den sogenannten Kolumnarstrukturen an. Diese Verbindungsklasse [1–3] hat in der Vergangenheit erhebliche Aufmerksamkeit auf sich gezogen, weil sich durch partielle Oxidation („Lochdotierung im $Pt-d_{z^2}$ -Band“) direkte Pt–Pt-Bindungen innerhalb der Ketten induzieren ließen. Die so erhaltenen eindimensionalen Metalle zeigen eine Vielfalt interessanter festkörperphysikalischer Phänomene [4–7]. In diesem Zusammenhang sind auch die vollständig oxidierten Komplexverbindungen $A_2[Pt(CN)_4X_2]$ mit $A = K$ und $X = Cl, Br, I$ intensiv elektronen-, IR- und NMR-spektroskopisch untersucht worden [8, 9]. Des Weiteren wurden die Röntgen-Absorptionsspektren [10] und Röntgen-Photoemissionsspektren (XPS) [11, 12] der Kaliumtetracyanoplatinahalogenide analysiert. Aus heutiger Sicht ganz unverständlich wurden die physi-

kalischen Messdaten ohne Kenntnis der Kristallstrukturen interpretiert und verglichen (lediglich für $A = Na$ und Rb ist die Struktur durch Williams *et al.* [13, 14] aufgeklärt worden). Noch weniger akzeptabel ist, dass in der Regel nicht einmal die Zusammensetzungen, z. B. die Anzahl der Solvatmoleküle pro Formeleinheit, gesichert waren. Wir berichten hier über die Produkte der Oxidation von $K_2[Pt(CN)_4]$ mit Cl_2 , Br_2 und I_2 , wie sie bei Raumtemperatur aus wässriger Lösung kristallisieren. Die Strukturen wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt und die Infrarot- und Raman-Spektren der Verbindungen verglichen.

Experimenteller Teil

Synthese von $K_2[Pt(CN)_4X_2]$ ($X = Cl, Br, I$) und $K_2[Pt(CN)_4Cl_2] \cdot 2H_2O$

In eine wässrige Lösung des Kaliumtetracyanoplatin(II)-Trihydrats wurde wie bei Krogmann [5] und Brauer [15] beschrieben für wenige Minuten Chlorgas eingeleitet, flüssiges Brom oder eine ethanolische Iodlösung hinzugeben und anschließend überschüssiges Halogen durch vorsichtiges Erhitzen vertrieben. Nach Filtration wurden die klaren Lösungen langsam bei Raumtemperatur einge-

Tab. 1. Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturverfeinerung von $K_2[Pt(CN)_4Cl_2]$ aus Pulvern.

Verbindung	$K_2[Pt(CN)_4Cl_2]$
Molmasse / amu	448.26
Raumgruppe (Nr.); Z	$P2_1/c(14)$; 2
Gitterkonstanten bei 25 °C/pm°	$a = 708.48(2)$ $b = 903.28(3)$ $c = 853.13(3)$ $\beta = 106.370(2)$
$V/10^6 \cdot pm^3$	523.83(4)
$\rho_{calc}/g \cdot cm^{-3}$	2.842
Strahlungsquelle; λ/pm	Cu- $K_{\alpha 1}$; 154.0598
Kapillardurchmesser /mm	0.3
Messbereich; Schrittweite θ	$5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$; 0.01
Anzahl Datenpunkte	8449
Anzahl der Reflexe	423
Anzahl der verfeinerten Parameter	48
Untergrund	Legendre-Polynom 15. Ordnung
R-Werte ^a	$R_p = 0.064$; $R_{wp} = 0.081$; $R_{exp} = 0.073$
Hinterlegungsnummer ^b	CSD-413704

^a R_p , R_{wp} und R_{exp} definiert im Programm JANA2000; ^b weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer angefordert werden.

dampft, bis transparente, plättchenförmige Kristalle von $K_2[Pt(CN)_4Cl_2] \cdot 2H_2O$ (gelbgrün), $K_2[Pt(CN)_4Br_2]$ (gelb) und $K_2[Pt(CN)_4I_2]$ (rot) auskristallisierten. Während die Kristalle des wasserfreien Bromids und Iodids an Luft stabil sind, zerfallen die Kristalle des Kaliumtetracyanoplatinatdichlorid-Dihydrats unter Abgabe von Hydratwasser langsam zu einem farblosen Pulver. Durch Trocknen des Chlorids bei 100 °C im Vakuum wurde wasserfreies $K_2[Pt(CN)_4Cl_2]$ in Pulverform erhalten.

Strukturbestimmungen

Die Aufnahme des Röntgenpulverdiffraktogramms von $K_2[Pt(CN)_4Cl_2]$ erfolgte auf einem Pulverdiffraktometer (Stoe StadiP, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, Germanium Monochromator, ortsempfindlicher Proportionaldetektor (PSD) in Debye-Scherrer-Geometrie). Eine Winkelkorrektur wurde durch Vergleich mit einem externen Si-Standard durchgeführt. Die Indizierung von dem Diffraktogramm $K_2[Pt(CN)_4Cl_2]$ erfolgte mit dem Programm CRYSFIRE [16] mittels des ITO [17] Algorithmus. Die Rietveld-Strukturverfeinerung [18] wurde mit dem Programm JANA2000 [19] durchgeführt. Als Startmodell für die Rietveld-Anpassung wurden die Atomkoordinaten von $K_2Pt(CN)_4Br_2$ verwendet. Die Auslenkungsparameter der Kohlenstoff- und Stickstoffatome wurden miteinander verknüpft. Es wurde mit folgenden ‚constraints‘ verfeinert: Pt–C1 = 200 pm; Pt–C2 = 200 pm; C1–N1 = 113 pm; C2–N2 = 113 pm; C1–Pt–C2 = 90°; Pt1–C1–N1 = 180°; Pt–C2–N2 = 180°. Abb. 1 zeigt den besten Rietveld-Plot, zusammen mit dem Differenzplot und

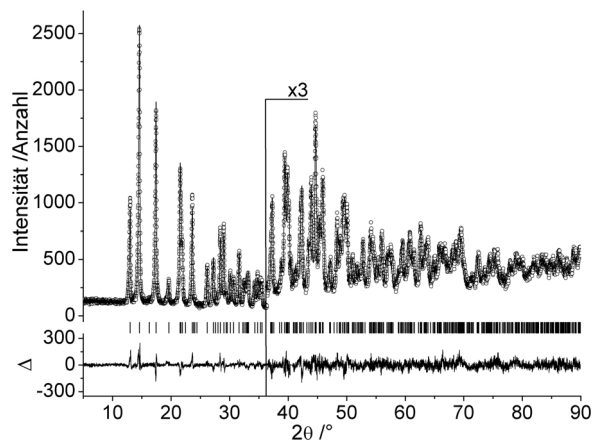


Abb. 1. Pulverdiffraktogramm von $K_2Pt(CN)_4Cl_2$. Oben: Gemessene Intensität (Kreise), berechnete Intensität (Linie). Unten: Bragg-Positionen und Differenzplot. Die Intensitäten sind oberhalb von $2\theta = 36^\circ$ um den Faktor 3 vergrößert dargestellt.

den Bragg-Positionen. Tab. 1 enthält die vollständigen Daten der Strukturbestimmung, Orts- und der Auslenkungsparameter sind in Tab. 3 zusammengestellt. Ein Vergleich ausgewählter Abstände ist in Tab. 4 wiedergegeben.

Die Strukturen von $K_2[Pt(CN)_4Br_2]$, $K_2[Pt(CN)_4I_2]$ und $K_2[Pt(CN)_4Cl_2] \cdot 2H_2O$ wurden an Einkristallen bestimmt. Dazu wurden geeignete Exemplare unter dem Lichtmikroskop aussortiert und in Glaskapillaren eingeschmolzen. Nach Buerger-Präzessionsaufnahmen (Mo- K_{α}) kristallisieren alle drei Verbindungen monoklin. Die Auslöschungsbedingungen ($h0l$ nur vorhanden für $l = 2n$ und $0k0$ nur vorhanden für $k = 2n$) führen zur Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Die Kristalle wurden auf einem Einkristalldiffraktometer (APEX-CCD Smart, Bruker AXS) vermessen.

Mit direkten Methoden wurden die Lagen der schwereren Atome Platin, Halogen und Kalium ermittelt. Die fehlenden Cyanidgruppen und das Kristallwasser im Falle von $K_2[Pt(CN)_4Cl_2] \cdot 2H_2O$ ließen sich durch nachfolgende Differenz-Fourier-Synthesen bestimmen, die H-Atome konnten hierbei nicht lokalisiert werden. Die vollständigen Daten zur Strukturbestimmung enthält Tab. 2, Orts- und Auslenkungsparameter sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Kristalle von $K_2[Pt(CN)_4Br_2]$ erwiesen sich als systematisch verzwilligt (Ebenenzwilling nach (001)). Die Atompositionen wurden mit den Reflexen eines Individuums verfeinert, wobei die mit dem zweiten Individuum überlappenden Reflexe mit berücksichtigt wurden. Als Startwerte dienten die Lagen der Iodverbindung, das Volumenverhältnis beider Zwillingsindividuen wurde dabei mitverfeinert, die Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm TWINABS (s. Tab. 2).

Tab. 2. Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Einkristallstrukturbestimmung.

Verbindung	$K_2[Pt(CN)_4Cl_2] \cdot 2H_2O$	$K_2[Pt(CN)_4Br_2]$	$K_2[Pt(CN)_4I_2]$
Molmasse /amu	484.30	537.19	631.17
Gitterkonstanten bei 25 °C/pm; /°	$a = 763.76(4)$ $b = 1143.05(6)$ $c = 789.06(4)$ $\beta = 105.18(1)$	$a = 716.0(1)$ $b = 899.1(1)$ $c = 867.9(1)$ $\beta = 106.85(1)$	$a = 724.8(1)$ $b = 914.5(1)$ $c = 892.1(1)$ $\beta = 107.56(1)$
Raumgruppe (Nr.); Z	$P2_1/c$ (14); 2	$P2_1/c$ (14); 2	$P2_1/c$ (14); 2
$V/10^6, pm^3$; $\rho_{\text{ref}}/g \cdot cm^{-3}$	664.83(6); 2.419	534.7(1); 3.336	563.7(2); 3.719
Messung	— Bruker AXS, APEX-CCD Smart; Mo- K_{α} ($\lambda = 71.073$ pm); Graphitmonochromator; ω -Modus —		
Messbereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$	$5^\circ \leq 2\theta \leq 92^\circ$	$5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$
Absorptionskorr., semi-empirische	SADABS [22]	TWINABS [23]	SADABS [22]
Auswertung	— Direkte Methoden, SHELXS [23]; Differenz-Fourier-Synthese, volle Matrix, — — kleinste Fehlerquadrate-Verfeinerung (F^2), SHELXTL [24] —		
Variable Parameter	71	63	62
BASF	—	0.293(1)	—
N_{ges} ; $N(hkl)$; $N'(hkl)$ mit $I > 2\sigma(I)$	10364; 2832; 2281	20586; 5699; 3757	8832; 2372; 2197
$R(F)_N$; $R(F)_{N'}$	0.029; 0.021	0.052; 0.026	0.027; 0.025
$R_w(F^2)_N$; $R_w(F^2)_{N'}$	0.048; 0.046	0.051; 0.048	0.064; 0.063
Extinktionskoeffizient	0.0072(4)	0.0046(2)	0.0139(6)
ΔF_{max} ; $\Delta F_{\text{min}}/e \cdot 10^{-6} \cdot pm^{-3}$	1.83; -0.64	2.47; -1.67	4.83; -3.73
Wichtung w:	$q_1 = 0.016$; $q_2 = 0.52$	$q_1 = 0.024$; $q_2 = 0$	$q_1 = 0.042$; $q_2 = 0$
Hinterlegungsnummer ^a	CSD-413703	CSD-413705	CSD-413706

^a Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer angefordert werden.

Tab. 3. Ortsparameter und Auslenkungsparameter U_{ij} /pm² (Standardabweichung).

Verbindung	Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
$K_2[Pt(CN)_4Cl_2] \cdot 2H_2O$	Pt	2a	0	0	0	229(1)	230(1)	206(1)	247(1)	6(1)	57(1)	6(1)
	Cl	4e	0.0015(1)	0.1898(1)	0.8928(1)	417(2)	502(4)	252(3)	513(4)	17(3)	166(3)	98(3)
	K	4e	0.6416(1)	0.1786(1)	0.5099(1)	417(2)	521(4)	396(3)	329(3)	-62(3)	106(3)	-19(3)
	C1	4e	0.2004(4)	0.0417(3)	0.2119(4)	324(5)	297(12)	306(12)	339(13)	-8(10)	31(10)	-17(11)
	N1	4e	0.3131(4)	0.0613(3)	0.3333(4)	515(7)	450(16)	515(17)	487(16)	-40(13)	-46(13)	-37(13)
	C2	4e	0.8179(4)	0.0497(2)	0.1287(4)	319(5)	339(13)	275(12)	361(14)	-8(10)	126(11)	-13(10)
	N2	4e	0.7173(4)	0.0800(3)	0.2016(4)	502(7)	498(16)	485(16)	610(19)	5(13)	300(14)	-66(14)
	O	4e	0.4363(4)	0.3259(2)	0.2564(4)	582(7)	589(16)	507(15)	703(17)	141(12)	263(14)	148(13)
$K_2[Pt(CN)_4Cl_2]$	Pt	2a	0	0	0	317(5)	—	—	—	—	—	—
	Cl	4e	0.1033(5)	0.2443(5)	0.0322(6)	403(18)	—	—	—	—	—	—
	K	4e	0.5193(6)	0.7705(4)	0.6260(5)	435(16)	—	—	—	—	—	—
	C1	4e	0.795(1)	0.038(2)	0.1153(5)	80(25)	—	—	—	—	—	—
	N1	4e	0.679(1)	0.059(1)	0.1800(8)	80(25)	—	—	—	—	—	—
	C2	4e	0.196(1)	0.952(1)	0.2128(3)	80(25)	—	—	—	—	—	—
	N2	4e	0.307(1)	0.924(1)	0.3328(5)	80(25)	—	—	—	—	—	—
$K_2[Pt(CN)_4Br_2]$	Pt	2a	0	0	0	184(1)	175(1)	187(1)	189(1)	6(1)	52(1)	0(1)
	Br	4e	0.1007(1)	0.2651(1)	0.0327(1)	301(1)	346(1)	214(1)	373(1)	-33(1)	111(1)	-21(1)
	K	4e	0.4986(1)	0.7772(1)	0.6221(1)	313(1)	357(2)	316(2)	269(2)	-44(2)	95(2)	-20(2)
	C1	4e	0.7945(3)	0.0377(3)	0.1119(3)	243(4)	241(9)	242(8)	241(8)	-7(7)	65(7)	10(7)
	N1	4e	0.6721(3)	0.0591(3)	0.1687(3)	352(4)	319(9)	388(10)	394(11)	11(8)	173(10)	-16(10)
	C2	4e	0.1960(3)	0.9528(3)	0.2111(3)	234(4)	235(9)	224(8)	249(9)	4(7)	80(7)	8(7)
	N2	4e	0.3154(3)	0.9277(2)	0.3284(3)	330(4)	316(9)	330(9)	296(9)	-8(7)	11(9)	35(9)
$K_2[Pt(CN)_4I_2]$	Pt	2a	0	0	0	143(1)	149(1)	143(1)	136(1)	0(1)	39(1)	-2(1)
	I	4e	0.1009(1)	0.2825(1)	0.0301(1)	258(1)	299(1)	170(1)	306(1)	-39(1)	93(1)	-17(1)
	K	4e	0.4734(1)	0.7861(1)	0.6173(1)	299(1)	326(3)	336(3)	237(3)	-84(3)	89(3)	-24(3)
	C1	4e	0.7973(4)	0.0387(3)	0.1073(3)	203(5)	207(11)	209(11)	192(11)	4(10)	48(10)	2(10)
	N1	4e	0.6772(5)	0.0628(4)	0.1622(4)	339(6)	314(13)	391(16)	356(15)	22(13)	167(13)	-16(13)
	C2	4e	0.1997(4)	0.9576(3)	0.2066(3)	193(5)	211(11)	196(11)	174(11)	-11(10)	61(10)	-4(9)
	N2	4e	0.3196(4)	0.9323(3)	0.3203(3)	285(5)	289(12)	282(13)	248(12)	-13(10)	27(10)	14(10)

Tab. 4. Interatomare Abstände / pm und Winkel / ° (Standardabweichung).

	$K_2[Pt(CN)_4-Cl_2] \cdot 2H_2O$	$K_2[Pt(CN)_4-Cl_2]$	$K_2[Pt(CN)_4-Br_2]$	$K_2[Pt(CN)_4-I_2]$
Pt – C1	200.7(3) x2	199.7(6) x2	201.3(2) x2	201.2(3) x2
– C2	200.7(3) x2	199.8(4) x2	200.4(2) x2	200.8(3) x2
– X	233.0(1) x2	231.7(4) x2	248.2(1) x2	267.6(1) x2
K – X	346.5(1)	332.6(7)	350.5(1)	370.1(1)
	351.4(1)	335.8(6)	351.7(1)	373.5(1)
– O	276.7(3)	–	–	–
	280.0(3)	–	–	–
– N1	286.4(3)	290(1)	287.2(2)	287.5(3)
	299.0(3)	317(1)	314.9(2)	315.2(4)
	–	322(1)	324.9(2)	348.8(4)
– N2	287.3(3)	289(1)	284.8(2)	287.5(3)
	312.8(3)	301(1)	294.4(2)	294.8(3)
	–	316(1)	311.2(2)	311.9(3)
X – Pt	233.0(1)	231.7(4)	248.2(1)	267.6(1)
– K	346.5(1)	332.6(7)	350.5(1)	370.1(1)
	351.4(1)	335.8(6)	351.7(1)	373.5(1)
C1 – Pt	200.7(3)	199.7(6)	201.3(2)	201.2(3)
– N1	113.0(4)	112.9(9)	114.0(3)	114.2(4)
N1 – K	286.4(3)	290(1)	287.2(2)	287.5(3)
	299.0(3)	317(1)	314.9(2)	315.2(4)
	–	322(1)	324.9(2)	348.8(4)
– C1	113.0(4)	112.9(9)	114.0(3)	114.2(4)
C2 – Pt	200.7(1)	199.8(4)	200.4(3)	200.8(3)
– N2	112.9(1)	112.9(6)	114.6(3)	114.3(4)
N2 – K	287.3(3)	289(1)	284.8(2)	287.5(3)
	312.8(3)	301(1)	294.4(2)	294.8(3)
	–	316(1)	311.2(2)	311.9(3)
– C2	112.9(1)	112.9(6)	114.6(3)	114.3(4)
O – K	276.7(3)	–	–	–
	280.0(3)	–	–	–
– N1	327.2(3)	–	–	–
– N2	318.2(3)	–	–	–
C1 – Pt – C2	89.4(1)	89.8(2)	89.4(1)	88.6(1)
Pt – C1 – N1	177.6(3)	179.7(5)	176.9(2)	177.1(3)
Pt – C2 – N2	178.5(3)	179.7(7)	176.5(2)	176.7(3)
X – Pt – C1	89.6(1)	88.3(3)	89.8(1)	89.7(1)
X – Pt – C2	89.5(1)	89.2(3)	89.4(1)	90.0(1)

Untersuchung der thermischen Stabilität

Die DSC-Kurven (Difference Scanning Calorimetry) wurden durch Erhitzen und Abkühlen der Proben in einem Aluminiumtiegel mit 10 °C/min von Raumtemperatur bis 530 °C aufgenommen (Model 404, Netzsch Gerätebau, Selb).

Thermische Abbaureaktionen wurden in Korundtiegeln auf einer Thermowaage (STA 409, Netzsch Gerätebau, Selb) durchgeführt, die mit einem Massenspektrometer gekoppelt ist (QMS 421, Fa. Balzers, Wiesbaden). Mit dieser Messanordnung (TG-MS) ist es möglich, einerseits den beim Erhitzen einer Probe auftretenden Massenverlust an der Waage zu registrieren und gleichzeitig die freigesetzte Spezies massenspektroskopisch zu identifizieren. Die Proben wurden unter Argonatmosphäre mit 10 °C/min von Raumtemperatur bis 700 °C aufgeheizt.

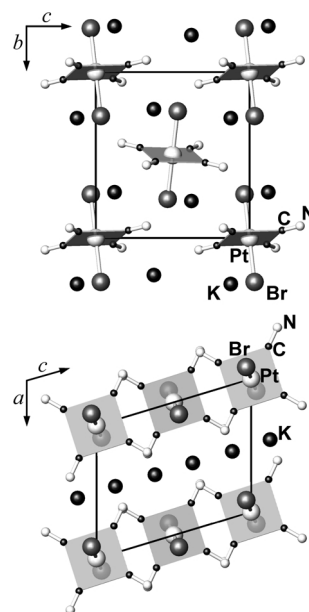


Abb. 2. Strukturausschnitt von $K_2Pt(CN)_4Br_2$ (Elementarzelle ist eingezeichnet). Oben: Blick auf bc -Ebene, Unten: Blick auf ac -Ebene.

IR und Raman Spektroskopie

Infrarotspektren wurden auf einem FT-IR-Spektrometer (FT-IR IFS 113v, Fa. Bruker, Karlsruhe) unter Verwendung von KBr-Preßlingen (500 mg KBr/1 – 2 mg Probe) im Vakuum aufgenommen.

Raman-Spektren wurden mit dem Confocal Microscope Laser Raman System (Model LabRam 1, Jobin-Yvon, Frankreich) mit der Laserwellenlänge 632 nm und der Laserleistung von 0.4 mW aufgenommen, dazu wurden die Proben in Quarzglaskapillaren ($\varnothing = 1.0$ mm) eingeschmolzen.

Das Dihydrat $K_2[Pt(CN)_4Cl_2] \cdot 2H_2O$ wurde nicht untersucht, da es während der Messung das Hydratwasser abgab.

Ergebnisse und Diskussion

Struktur

Die Verbindungen $K_2[Pt(CN)_4X_2]$ ($X = Cl, Br, I$) und $K_2[Pt(CN)_4Cl_2] \cdot 2H_2O$ kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$, die wasserfreien Cyanoplatinhalogenide sind isotyp zu $Rb_2[Pt(CN)_4Br_2]$ [14].

In allen vier Fällen ist das Pt-Atom gemäß $[Pt(CN)_4X_2]^{2-}$ verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei die Halogenatome X *trans*-ständig angeordnet sind. Die Bindungslängen der kristallographisch nichtäquivalenten Pt–C1-, Pt–C2- und C1–N1-, C2–N2-Bindungen entsprechen der Erwartung und sind innerhalb des Fehlers der Bestimmung (3σ) gleich.

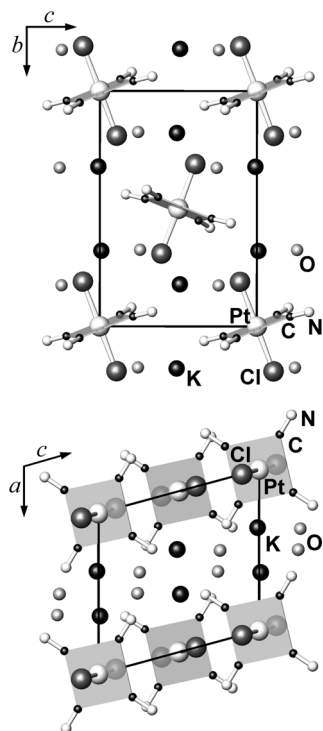


Abb. 3. Strukturausschnitt von $K_2[Pt(CN)_4Cl_2] \cdot 2H_2O$ (Elementarzelle ist eingezeichnet). Oben: Blick auf bc -Ebene, Unten: Blick auf ac -Ebene.

Allerdings zeigen die C–N-Bindungen eine von der Iod- zur Chlorverbindung abnehmende Tendenz, die mit einer Zunahme der IR-Streckschwingung korreliert (s. u.).

In $K_2[Pt(CN)_4X_2]$ sind die Kaliumatome von sechs N-Atomen in Form eines verzerrten trigonalen Prismas umgeben das von den Halogenatomen zweifach überkappt ist, so dass sich die Koordinationszahl 8 ergibt. Die Pt-Atome bilden eine einseitig flächenzentrierte Anordnung (A-Fläche), wobei die $[Pt(CN)_4X_2]^{2-}$ -Oktaeder mit ihrer Längsachse entlang der b -Achse orientiert, aber deutlich verkippt sind (Cl: 17.7° , Br: 16.28° , I: 15.13°) (s. Abb. 2).

Die Kristallstruktur des Dihydrats ($K_2[Pt(CN)_4Cl_2] \cdot 2H_2O$) ist eng verwandt mit derjenigen des wasserfreien Komplexes ($K_2Pt(CN)_4Cl_2$). Wie am besten anhand von Abb. 3 (unten) erkennbar, wird das Solvatwasser in die Kaliumteilstrukturen eingelagert, was im Sinne einer Intercalation eine Aufweitung der a - und b -Achse bewirkt. Die K-Atome sind verzerrt oktaedrisch von vier N- und zwei O-Atomen umgeben, die Chloratome ergänzen die Koordinationsphäre auf $6+2$. Die

Tab. 5. IR-Schwingungsfrequenzen / cm^{-1} der Kaliumtetracyanoplatinathalogenide.

	$K_2[Pt(CN)_4Cl_2]$	$K_2[Pt(CN)_4Br_2]$	$K_2[Pt(CN)_4I_2]$
$\nu(C\equiv N)$	2176	2171	2162
$\nu(Pt-C)$	411	410	408
$\nu(Pt-C-N)$	495, 473	494, 476	491, 477

Tab. 6. Raman-Schwingungsfrequenzen / cm^{-1} der Kaliumtetracyanoplatinathalogenide.

	$K_2[Pt(CN)_4Cl_2]$	$K_2[Pt(CN)_4Br_2]$	$K_2[Pt(CN)_4I_2]$
$\nu(C\equiv N)$	2199, 2187	2195, 2182	2185, 2174
$\nu(Pt-C-N)$	471	472	469
$\nu(Pt-X)$	328	201	141

$[Pt(CN)_4Cl_2]^{2-}$ -Oktaeder sind auch hier entlang der b -Achse orientiert, aber im Vergleich zu den wasserfreien Vertretern stärker geneigt (21.37°). Die Sauerstoffatome sind annähernd tetraedrisch von zwei K- und zwei N-Atomen umgeben. Die Abstände $d(O-N1) = 327.2$ pm und $d(O-N2) = 318.2$ pm lassen vermuten, dass es sich hier um schwache Wasserstoffbrücken-Bindungen handelt. Die H-Atome konnten in der Differenz-Fourier-Synthese allerdings nicht lokalisiert werden. Eine Strukturisotypie zum bekannten $Na_2[Pt(CN)_4Br_2] \cdot 2H_2O$ [13] besteht nicht.

Thermische Eigenschaften

Die TG-Messung von $K_2[Pt(CN)_4Cl_2]$ im offenem Korundtiegel unter Argonstrom zeigt ab einer Temperatur von $300^\circ C$ eine Abspaltung von Cl_2 . Oberhalb von $400^\circ C$ beginnen sich die Verbindungen langsam, ab $650^\circ C$ schneller zu KCN und Pt zu zersetzen. Dagegen ist bei DSC-Untersuchungen im geschlossenem Al-Tiegel bei $405^\circ C$ ein reversibles Aufschmelzen der Probe festzustellen. Das Dihydrat $K_2[Pt(CN)_4Cl_2] \cdot 2H_2O$ verliert bereits bei Raumtemperatur an Luft das Hydratwasser und verwandelt zu farblosem Pulver.

IR und Raman Spektroskopie

Die Infrarot-Spektren (Tab. 5) der Kaliumtetracyanoplatinat-Halogenide $K_2[Pt(CN)_4X_2]$ ($X = Cl, Br, I$) zeigen eine sehr scharfe Bande von 2162 cm^{-1} ($X = I$) bis 2176 cm^{-1} ($X = Cl$), die der Valenzschwingung der komplexgebundenen $C\equiv N$ -Gruppen zuzuordnen ist [8, 20]. Zum schwereren Halogen ist dabei eine geringfügige Abnahme der Frequenzen $\nu(C\equiv N)$ zu beobachten. Die $C\equiv N$ -Valenzschwingung in $K_2[Pt(CN)_4]$ liegt mit 2129 cm^{-1} [21] bei deut-

lich niedrigerer Wellenzahl als bei den Kaliumtetracyanoplatinathalogeniden. Bei freien, nicht koordinierten $C\equiv N$ -Liganden wie in KCN liegt sie bei 2080 cm^{-1} . Die Ladung des Platinatoms im Komplex beeinflusst somit auch die Stärke der $C\equiv N$ -Dreifachbindung. Bei $400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ erscheinen die Frequenzen der $\nu(Pt-C)$ - bzw. $\nu(Pt-C-N)$ -Schwingungen [8, 20].

In den Raman-Spektren (Tab. 6) von $K_2[Pt(CN)_4X_2]$ ($X = Cl, Br, I$) weisen die Banden der $\nu(Pt-X)$ -Schwingungen eine sehr hohe Intensität auf. Wie erwartet nehmen die Frequenzen für die

$Pt-X$ -Valenzschwingungen mit zunehmend schwererem Halogen von 328 cm^{-1} ($X = Cl$) bis 141 cm^{-1} ($X = I$) ab. Dagegen nehmen die Wellenzahlen der $\nu(C\equiv N)$ -Schwingungen von Chlor nach Iod nur sehr geringfügig von 2199 bis 2185 cm^{-1} bzw. von 2182 bis 2174 cm^{-1} ab. Auf die $Pt-C-N$ -Schwingungen bei 470 cm^{-1} scheint die Art der Halogenatome wie auch schon im IR-Spektrum keinen Einfluss zu haben.

Dank

Für finanzielle Unterstützung danken wir dem Fonds der chemischen Industrie (FCI).

- [1] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, **68**, Platin Teil C, 8. Aufl., S. 124, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1939) und darin aufgeführte Literatur.
- [2] H. R. Zeller, Festkörperprobleme, Vol. 13, S. 31 Pergamon Press Ltd., New York (1973).
- [3] J. A. Abys, N. P. Enright, H. M. Gerdes, T. L. Hall, J. M. Williams, Inorg. Synth. **19**, 1 (1979).
- [4] K. Krogmann, Angew. Chem. **81**, 10 (1969).
- [5] K. Krogmann, H. D. Hausen, Z. Anorg. Allg. Chem. **358**, 67 (1968).
- [6] H. J. Keller, NATO Advanced Study Institutes Series, Vol. B7, Low-Dimensional Cooperative Phenomena, Plenum Press, New York (1975).
- [7] H. J. Keller, NATO Advanced Study Institutes Series, Vol. B25, Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals, Plenum Press, New York (1977).
- [8] C. Várhelyi, I. Gáncsú, Studia Univ. Babes-Bolyai, Chemia **XXXVI** 1-2, 8 (1991).
- [9] C. Brown, B. T. Heaton, J. Sabounchei, J. Organomet. Chem. **142**, 413 (1977).
- [10] P. R. Sarode, A. V. Pendharkar, J. Chem. Phys. **28**, 455 (1978).
- [11] D. Cahen, J. E. Lester, Chem. Phys. Lett. **18**, 108 (1973).
- [12] M. A. Butler, D. L. Rousseau, D. N. E. Buchanan, Phys. Rev. B **7**, 61 (1973).
- [13] L. M. Maffly, P. L. Johnson, T. R. Koch, J. M. Williams, Acta Crystallogr. B **33**, 558 (1977).
- [14] G. F. Needham, P. L. Johnson, T. F. Cornish, J. M. Williams, Acta Crystallogr. B **33**, 887 (1977).
- [15] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 3. Aufl., Vol. 3, S. 1721, F. Enke, Stuttgart (1981).
- [16] R. Shirley, The Crysfire 2002 System for Automatic Powder Indexing: User's Manual, The Lattice Press, 41 Guildford Park Avenue, Guildford, Surrey GU2 7NL, England, (2002).
- [17] J. W. Visser, J. Appl. Crystallogr. **2**, 89, (1969).
- [18] a) H. M. Rietveld, Acta Crystallogr. **22**, 151, (1967); b) H. M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr. **2**, 65, (1969).
- [19] V. Petricek, M. Dusek, Jana2000, The crystallographic computing system, Version 21/10/2003, Institute of Physics, Praha, Czech Republic (2000).
- [20] H. Llewellyn, H. Jones, J. M. Smith, Inorg. Chem. **4**, 1677 (1965).
- [21] C. Mühle, J. Nuss, R. Dinnebier, M. Jansen, in Vorbereitung.
- [22] Sadabs: G. M. Sheldrick, Bruker AXS, Inc. Madison, USA, Bruker Nonius area detector scaling and absorption correction, SADABS Version 2.10 (2003).
- [23] Twinabs: G. M. Sheldrick, Bruker AXS, Inc. Madison, USA, Bruker Nonius scaling and corrections for twinned crystals, TWINABS Version 1.05 (2003).
- [24] Shelxtl: G. M. Sheldrick, Bruker AXS, Inc. Madison, USA, SHELXTL Version 6.12 (2001).