

# K<sub>4</sub>[Pt<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>]: Das erste Pt(III)sulfat mit Ketten gemäß $\text{[Pt}_2(\text{SO}_4)_{4/1}(\text{SO}_4)_{2/2}]^{4-}$

Martin Pley, Mathias S. Wickleder\*

Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln,  
Greinstr. 6, D-50939 Köln

**Keywords:** Platinum; Sulfates; Crystal structure

Orange-gelbe, prismatische Einkristalle von K<sub>4</sub>[Pt<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>] (triklin,  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 975,6(1)$ ,  $b = 1331,8(1)$ ,  $c = 1491,0(1)$  pm,  $\alpha = 101,156(8)^\circ$ ,  $\beta = 96,278(8)^\circ$ ,  $\gamma = 102,849(8)^\circ$ ) bilden sich bei der Umsetzung von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 400°C in abgeschmolzenen Glasampullen. Mit der Synthese des neuen Sulfates ist es erstmalig gelungen, die bereits bekannten [Pt<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]-Einheiten [1], bestehend aus einem Pt<sub>2</sub><sup>6+</sup>-Ion und vier chelatisierend koordinierenden Sulfatgruppen, zu Ketten zu verknüpfen. Dabei fungieren zwei zusätzliche Sulfatgruppen, die die axialen Positionen der Pt<sub>2</sub>-Hantel einnehmen, als verbrückende Liganden gemäß  $\text{[Pt}_2(\text{SO}_4)_{4/1}(\text{SO}_4)_{2/2}]^{4-}$  (Abb. 1). Die Abstände innerhalb der vier kristallographisch unterschiedlichen Pt<sub>2</sub>-Hanteln liegen mit durchschnittlich 248 pm im erwarteten Bereich [1]. Innerhalb der SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen treten signifikante Unterschiede in den Abständen S–O auf. Für solche Sauerstoffatome, die an Pt<sub>2</sub><sup>6+</sup>-Ionen koordiniert sind, liegen sie bei durchschnittlich 152 pm, während die entsprechende Werte für die nicht-koordinierenden Sauerstoffatome etwa 10 pm kleiner sind. Der Ladungsausgleich für die anionischen Ketten erfolgt über acht kristallographisch unterschiedliche K<sup>+</sup>-Ionen, deren Koordinationszahlen zwischen 7 und 11 liegen, wenn man Abstände bis 340 pm in Betracht zieht.

Neben dieser Verknüpfung von [Pt<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]-Einheiten zu Ketten wurde kürzlich für Pt<sub>2</sub>(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> die Bildung von Schichten dieser Baugruppen beobachtet [2], während in den Oxsulfaten A<sub>4</sub>[Pt<sub>12</sub>O<sub>8</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>12</sub>] (A = NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) die Verknüpfung von sechs Pt<sub>2</sub><sup>6+</sup>-Ionen zu dem Cluster-Anion [Pt<sub>12</sub>O<sub>8</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>12</sub>]<sup>4-</sup> [3] erfolgt.

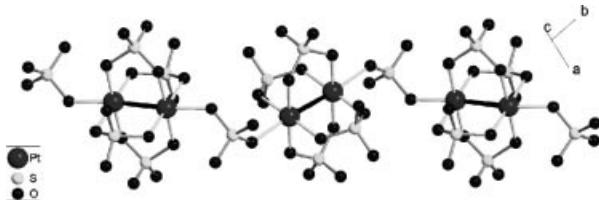


Abb. 1 Die anionische Kette [Pt<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4/1</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2/2</sub>]<sup>4-</sup> in der Kristallstruktur von K<sub>4</sub>[Pt<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>].

- [1] G. S. Muraveiskaya, V. S. Orlova, O.N. Evstaf'eva, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1974**, 19; D. P. Bancroft, F. A. Cotton, L. R. Falvello, S. Han, W. Schwotzer, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 87, 147.
- [2] M. Pley, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, im Druck.
- [3] M. Pley, M. S. Wickleder, *Angew. Chem.* **2004**, eingereicht.

DOI: 10.1002/zaac.200470119

# Li<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub> und Li<sub>2</sub>TeSe<sub>3</sub>: Darstellung, Kristallstruktur und Impedanzspektroskopie

Christian Preitschaft, Arno Pfitzner\*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg,  
Universitätsstraße 31, D-93040 Regensburg

**Keywords:** Lithium; Thiotellurates; Selenidotellurates; Impedance spectroscopy; Crystal structure

Mit der Darstellung und Strukturbestimmung von Li<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub> und Li<sub>2</sub>TeSe<sub>3</sub> gelang uns die Charakterisierung der ersten Lithium-chalcogenide mit komplexen Thiotellurat- bzw. Selenidotellurat-Ionen. [TeS<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>-Einheiten treten u. a. auch in Verbindungen wie CuClCu<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub> [1], (CuI)<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub> [2] oder K<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub> [3] auf. [TeSe<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>-Baugruppen werden z. B. in Na<sub>2</sub>TeSe<sub>3</sub> oder K<sub>2</sub>TeSe<sub>3</sub> [4] beobachtet. Li<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub> und Li<sub>2</sub>TeSe<sub>3</sub> wurden durch Festkörperreaktion stöchiometrischer Mengen von Li, Te und Q (Q = S, Se) im Verhältnis 2 : 1 : 3 erhalten. Beide Produkte sind sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die Kristallstrukturen wurden an Einkristallen bestimmt. Rotes Li<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub> und schwarzes Li<sub>2</sub>TeSe<sub>3</sub> kristallisieren monoklin in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/c (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Gitterkonstanten: Li<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub>:  $a = 5.437(1)$  Å,  $b = 11.564(1)$  Å,  $c = 7.907(1)$  Å,  $\beta = 91.57(1)^\circ$ ,  $V = 496.96(1)$  Å<sup>3</sup>; Li<sub>2</sub>TeSe<sub>3</sub>:  $a = 5.658(1)$  Å,  $b = 12.032(1)$  Å,  $c = 8.278(1)$  Å,  $\beta = 92.690(1)^\circ$ ,  $V = 562.93(1)$  Å<sup>3</sup>. In der Kristallstruktur liegen in Schichten angeordnete, isolierte trigonal-pyramidalische [TeQ<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>-Einheiten vor. Li ist von sechs Q Atomen oktaedrisch koordiniert, aus jeweils vier (Li1) oder fünf (Li2) verschiedenen Thiotellurat- bzw. Selenidotellurateinheiten.

Impedanzspektroskopische Messungen zeigen, dass es sich bei Li<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub> um einen Halbleiter mit einer Aktivierungsenergie von 0.71 eV handelt. Li<sub>2</sub>TeSe<sub>3</sub> zeigt dagegen eine signifikante Lithium-Ionenleitung mit einer Aktivierungsenergie von 0.68 eV neben einer hohen elektronischen Leitfähigkeit.

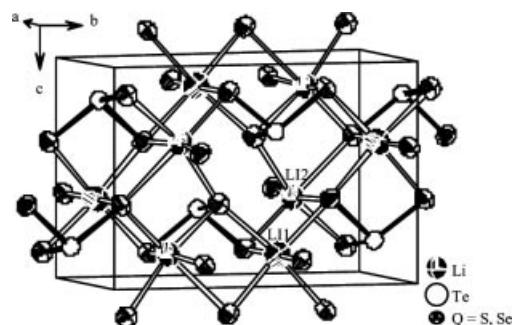


Abb. 1. Die Kristallstruktur von Li<sub>2</sub>TeQ<sub>3</sub> entlang [100]. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome 90 %.

- [1] A. Pfitzner, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5164.
- [2] A. Pfitzner, S. Zimmerer, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1031; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 982.
- [3] C. Rumpf, C. Näther, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **1999**, C55, 1046.
- [4] R. Zagler, B. Eisenmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 183, 193.

DOI: 10.1002/zaac.200470120