

$K_4[Pt_2(SO_4)_5]$: Das erste Pt(III)sulfat mit Ketten gemäß ${}^1_2[Pt_2(SO_4)_{4/1}(SO_4)_{2/2}]^{4-}$

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 $K_4[Pt_2(SO_4)_5]$ (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_2PtCl_4 mit konz. H_2SO_4 bei $400^\circ C$ in abgeschmolzenen Glasampullen. Mit der Synthese des neuen Sulfates ist es erstmalig gelungen, die bereits bekannten $[Pt_2(SO_4)_4]$ -Einheiten [1], bestehend aus einem Pt_2^{6+} -Ion und vier chelatisierend koordinierenden Sulfatgruppen, zu Ketten zu verknüpfen. Dabei fungieren zwei zusätzliche Sulfatgruppen, die die axialen Positionen der Pt_2 -Hantel einnehmen, als verbrückende Liganden gemäß ${}^1_2[Pt_2(SO_4)_{4/1}(SO_4)_{2/2}]^{4-}$ (Abb. 1). Die Abstände innerhalb der vier kristallographisch unterschiedlichen Pt_2 -Hanteln liegen mit durchschnittlich 248 pm im erwarteten Bereich [1]. Innerhalb der SO_4^{2-} -Ionen treten signifikante Unterschiede in den Abständen S–O auf. Für solche Sauerstoffatome, die an Pt_2^{6+} -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^+ -Ionen, deren Koordinationszahlen zwischen 7 und 11 liegen, wenn man Abstände bis 340 pm in Betracht zieht.

Neben dieser Verknüpfung von $[Pt_2(SO_4)_4]$ -Einheiten zu Ketten wurde kürzlich für $Pt_2(HSO_4)_2(SO_4)_2$ die Bildung von Schichten dieser Baugruppen beobachtet [2], während in den Oxidsulfaten $A_4[Pt_{12}O_8(SO_4)_{12}]$ ($A = NH_4^+$, H_3O^+ , K^+) die Verknüpfung von sechs Pt_2^{6+} -Ionen zu dem Cluster-Anion $[Pt_{12}O_8(SO_4)_{12}]^{4-}$ [3] erfolgt.



Abb. 1 Die anionische Kette $[Pt_2(SO_4)_{4/1}(SO_4)_{2/2}]^{4-}$ in der Kristallstruktur von $K_4[Pt_2(SO_4)_5]$.

- [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_2TeS_3 und Li_2TeSe_3 : Darstellung, Kristallstruktur und Impedanz- spektroskopie

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_2TeS_3 und Li_2TeSe_3 gelang uns die Charakterisierung der ersten Lithium-chalcogenide mit komplexen Thiotellurat- bzw. Selenidotellurat-Ionen. $[TeS_3]^{2-}$ -Einheiten treten u. a. auch in Verbindungen wie $CuClCu_2TeS_3$ [1], $(CuI)_3Cu_2TeS_3$ [2] oder K_2TeS_3 [3] auf. $[TeSe_3]^{2-}$ -Baugruppen werden z. B. in Na_2TeSe_3 oder K_2TeSe_3 [4] beobachtet. Li_2TeS_3 und Li_2TeSe_3 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_2TeS_3 und schwarzes Li_2TeSe_3 kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Gitterkonstanten: Li_2TeS_3 : $a = 5.437(1)$ Å, $b = 11.564(1)$ Å, $c = 7.907(1)$ Å, $\beta = 91.57(1)^\circ$, $V = 496.96(1)$ Å³; Li_2TeSe_3 : $a = 5.658(1)$ Å, $b = 12.032(1)$ Å, $c = 8.278(1)$ Å, $\beta = 92.690(1)^\circ$, $V = 562.93(1)$ Å³. In der Kristallstruktur liegen in Schichten angeordnete, isolierte trigonal-pyramidale $[TeQ_3]^{2-}$ -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_2TeS_3 um einen Halbleiter mit einer Aktivierungsenergie von 0.71 eV handelt. Li_2TeSe_3 zeigt dagegen eine signifikante Lithium-Ionenleitung mit einer Aktivierungsenergie von 0.68 eV neben einer hohen elektronischen Leitfähigkeit.

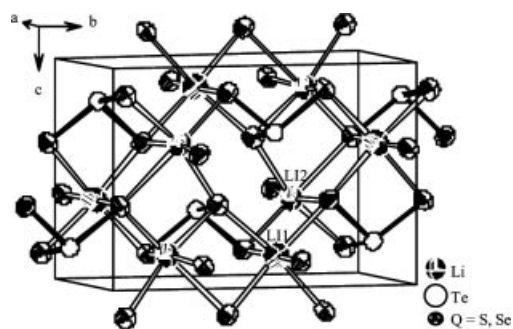


Abb. 1. Die Kristallstruktur von Li_2TeQ_3 entlang [100]. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome 90 %.

- [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