K₂PtS₁₅, Synthese und Kristallstruktur

K₂PtS₁₅, Synthesis and Crystal Structure

Manfred Spangenberg und Welf Bronger

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Z. Naturforsch. **33b**, 482–484 (1978); eingegangen am 28. November 1977

Crystal Structure, Ternary Polysulfides

K₂PtS₁₅ can be synthesized from solutions of potassium polysulfide and hexachloroplatinic acid. X-ray investigations on single crystals revealed its structure. Similar to the ammonium salt (NH₄)₂PtS₁₅ · 2 H₂O, the Pt-atom of the PtS₁₅²⁻ anion is found in an octahedral environment consisting of three bidentate five-membered sulfur chains.

1. Einleitung

Im Rahmen von Untersuchungen über ternäre Sulfide der allgemeinen Zusammensetzung A_xM_yS_z mit A = Alkalimetall und M = Übergangsmetall gelang uns die Darstellung der Verbindung K₂PtS₁₅. Ein entsprechendes Ammoniumpolysulfid ist als Dihydrat seit langem bekannt und wurde 1903 von K. A. Hofmann und F. Höchtl [1] erstmals synthetisiert. Die Kristallstruktur dieser Verbindung veröffentlichten P. E. Jones und L. Katz 1969 [2]. Sie fanden nahezu regulär oktaedrisch von Schwefelatomen koordinierte Platinatome, wobei jeweils zwei *cis*-ständige Schwefelliganden über drei weitere Schwefelatome miteinander verknüpft werden. Die genaue Lokalisierung der Wassermoleküle beziehungsweise Ammoniumionen war problematisch. Einerseits ergab sich keine befriedigende Übereinstimmung mit der gefundenen Elektronendichtefunktion, andererseits war von vornherein eine röntgenographische Unterscheidung zwischen NH₄⁺ und H₂O nicht gegeben. Bei den wasserfreien Verbindungen (NH₄)₂PtS₁₅ [3] und K₂PtS₁₅ kann diese Schwierigkeit nicht auftreten. Wir haben deshalb die von uns dargestellte Kaliumverbindung auch bezüglich ihrer Struktur eingehend untersucht.

2. Darstellung und Analyse von K₂PtS₁₅

Zu einer Lösung von 50 g festem Kaliumhydroxid in 100 ml Wasser wurden 40 g Schwefelblume gegeben und anschließend Schwefelwasserstoff eingeleitet bis sich kein Schwefel mehr löste, eine Prozedur, die 3–4 Stunden dauerte. Danach wurde vom ungelösten Schwefel abfiltriert. Zu dem Filtrat

wurde eine Lösung von Hexachloroplatinsäure (hergestellt durch Lösen von 0,5 g Platin in Königswasser und mehrmaligem Abrauchen mit Salzsäure) bei 60 °C unter Rühren tropfenweise zugegeben. Ein sich bildender roter Niederschlag sowie ausgeschiedener Schwefel wurden abfiltriert. Aus der klaren Lösung schieden sich nach mehrtägigem Abkühlen auf 5 °C rote, plättchenförmige Kristalle ab, die nach dem Waschen mit Schwefelkohlenstoff und Aceton im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet wurden.

Analysen ergaben folgende Mittelwerte: Pt = 25,1 % (ber. 25,9 %); K = 10,5 % (ber. 10,4 %); S = 62,1 % (ber. 63,8 %).

Sowohl IR-spektroskopische Untersuchungen als auch differenzialthermoanalytische Bestimmungen ergaben keinerlei Hinweise auf das Vorliegen eines Hydrates.

3. Untersuchung zur Kristallstruktur

Weißberg- und Buergeraufnahmen (MoK α -Strahlung, Zr-Filter) von Einkristallen führten zu einer monoklinen Elementarzelle und zeigten die Auslöschungsregeln $h + k \neq 2n$ und $h0l$ für $l \neq 2n$. Als mögliche Raumgruppen kommen demnach C2/c oder Cc in Frage. Mit der gefundenen Metrik konnte das Beugungsdiagramm (Guinier-Simon-Verfahren, CuK α -Strahlung, Quarz-Standard) von K₂PtS₁₅-Pulver widerspruchsfrei indiziert werden. Ein Einkristall, dessen Abmessungen in allen Richtungen unter 0,1 mm lagen, wurde mit Hilfe eines Vierkreisdiffraktometers (Firma Nonius) vermessen. Es ergaben sich folgende Gitterkonstanten: $a = 15,730$ Å, $b = 9,829$ Å, $c = 12,832$ Å und $\beta = 92,61^\circ$. Die gefundene Metrik entspricht der der oben erwähnten Verbindung (NH₄)₂PtS₁₅ · 2 H₂O. Aus diesem Grunde wurde mit einem Strukturvorschlag auf der Basis der von Jones und Katz angegebenen Lage-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Bronger, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen.

parameter [2] der Platin- und Schwefelatome in der Raumgruppe Cc begonnen. Ausgegangen wurde von 872 symmetrieunabhängigen Strukturamplituden, die alle größer als die dreifache Standardabweichung waren, und demnach als „beobachtet“ klassifiziert wurden. Die Lagen der Kaliumatome ergaben sich aus einer Differenzfouriersynthese. Die Verfeinerung des erhaltenen Strukturmodells nach der Methode der kleinsten Quadrate mit anisotropen Temperaturfaktoren führte zu einem *R*-Wert von 0,066. (Bei der Annahme einer Einlagerung von Wassermolekülen in die Positionen, die für das Dihydrat des Ammoniums Salzes angenommen werden, wurde der *R*-Wert deutlich schlechter.)

Die abschließende Differenzfouriersynthese zeigte keine Werte $> 2e/\text{\AA}^3$. Die erhaltenen Parameterwerte sind in Tab. I zusammengestellt, die sich ergebenden Abstände und Winkel enthält Tab. II. Auf die Wiedergabe der Fo- und Fc-Werte haben wir aus Platzgründen verzichtet, sie können auf Anfrage von den Autoren erhalten werden.

4. Schlußbemerkung

Das Ergebnis der Strukturaufklärung zeigt, daß die Verbindung K₂PtS₁₅ nicht nur bezüglich der Metrik der Elementarzelle, sondern auch bezüglich der Anordnung von Platin- und Schwefelatomen (vgl. Abbildung) dem Dihydrat (NH₄)₂PtS₁₅ · 2 H₂O entspricht. Von den im Dihydrat bestimmten Posi-

tionen für die Wassermoleküle beziehungsweise Ammoniumionen sind im K₂PtS₁₅ zwei durch die Kaliumionen besetzt. Es ist anzunehmen, daß die wasserfreie Ammoniumverbindung die gleiche Struktur besitzt. Die Frage, ob die von Jones und Katz untersuchte Verbindung wirklich einem Dihydrat entsprach und ob möglicherweise auch wasserärmere Phasen existieren, muß offen bleiben.

Bei Herrn U. Daldrup möchten wir uns für seine Hilfe bei den präparativen Arbeiten bedanken. Dem Fonds der Chemie gilt unser Dank für die finanzielle Unterstützung.

Abb. 1. Struktur des PtS₁₅²⁻-Anions.

Tab. I. Lageparameter (*x*, *y*, *z*) und individuelle anisotrope Temperaturfaktoren (*U*_{ij}) von K₂PtS₁₅.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (1,1)	<i>U</i> (2,2)	<i>U</i> (3,3)	<i>U</i> (1,2)	<i>U</i> (1,3)	<i>U</i> (2,3)
Pt	0,000	0,2053(2)	0,750	0,0234(7)	0,0154(5)	0,0248(70)	-0,0088(20)	0,0019(5)	0,0136(2)
K1	0,377(2)	0,308(2)	0,586(2)	0,186(21)	0,0373(11)	0,0973(16)	-0,0471(12)	0,0254(15)	0,0191(1)
K2	0,264(1)	0,075(2)	0,854(1)	0,0221(70)	0,0938(15)	0,0506(8)	-0,0037(7)	-0,0005(1)	0,0031(9)
S1	0,0514(12)	0,118(2)	0,585(1)	0,0494(98)	0,0222(11)	0,0480(99)	0,0084(8)	0,0069(14)	0,0071(2)
S2	-0,1693(10)	0,202(2)	0,560(1)	0,0282(73)	0,0435(10)	0,063(10)	0,0104(10)	-0,0159(5)	-0,0159(7)
S3	-0,2496(14)	0,111(2)	0,656(2)	0,050(12)	0,0271(11)	0,121(18)	0,0027(5)	-0,0058(17)	-0,0281(9)
S4	-0,2217(10)	0,199(2)	0,796(1)	0,0285(74)	0,0366(10)	0,0522(83)	-0,0006(3)	0,0151(5)	-0,0195(10)
S5	-0,1108(11)	0,114(2)	0,843(1)	0,0332(86)	0,0413(20)	0,0350(92)	-0,0153(16)	0,0068(13)	0,0059(9)
S6	0,0620(11)	0,276(2)	0,917(1)	0,0474(99)	0,0520(10)	0,0299(75)	0,0031(9)	-0,0009(1)	0,0029(8)
S7	0,1414(12)	0,440(2)	0,906(2)	0,0394(98)	0,0607(10)	0,0455(99)	0,0036(11)	-0,0084(8)	-0,0133(10)
S8	0,0609(12)	0,605(2)	0,874(2)	0,0434(99)	0,0274(9)	0,0870(12)	-0,0016(2)	-0,0159(11)	-0,0261(10)
S9	0,0252(13)	0,568(2)	0,720(2)	0,057(14)	0,0228(9)	0,105(19)	0,0028(5)	-0,0141(9)	0,010(1)
S10	-0,0657(10)	0,418(2)	0,722(2)	0,0120(72)	0,0389(10)	0,064(12)	-0,0069(7)	-0,0004(2)	-0,0045(13)
S11	0,0701(13)	-0,009(2)	0,794(2)	0,074(12)	0,0307(10)	0,0424(99)	0,0301(8)	0,0142(9)	0,0118(9)
S12	0,0970(12)	-0,112(2)	0,662(2)	0,0433(86)	0,0258(10)	0,084(12)	-0,0084(8)	0,0417(10)	-0,0030(9)
S13	0,2039(11)	-0,018(2)	0,607(2)	0,0273(87)	0,0428(10)	0,061(12)	0,0122(8)	-0,0087(9)	0,0197(10)
S14	0,1507(11)	0,162(2)	0,542(1)	0,0419(86)	0,0483(10)	0,0397(91)	0,0218(7)	0,0178(4)	0,0202(7)
S15	0,1296(9)	0,287(2)	0,667(1)	0,0337(75)	0,0333(5)	0,0578(91)	0,0259(7)	0,0238(5)	0,0126(9)

Tab. II. Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] der K₂PtS₁₅-Struktur.

Pt - S1	2,389(6)	Pt - S1 - S2	105,0(3)	K1 - S1	3,270(8)
S1 - S2	2,044(7)	S1 - S2 - S3	107,8(4)	K1 - S2	3,988(9)
S2 - S3	2,018(11)	S2 - S3 - S4	103,5(4)	K1 - S3	3,739(11)
S3 - S4	2,018(11)	S3 - S4 - S5	103,7(4)	K1 - S4	3,965(8)
S4 - S5	2,000(7)	S4 - S5 - Pt	110,2(3)	K1 - S5	3,225(8)
S5 - Pt	2,332(5)	S5 - Pt - S1	94,6(2)	K1 - S6	3,791(9)
				K1 - S9	3,691(10)
Pt - S6	2,409(5)	Pt - S6 - S7	112,9(3)	K1 - S12	3,629(10)
S6 - S7	2,062(9)	S6 - S7 - S8	105,6(3)	K1 - S14	3,859(9)
S7 - S8	2,096(8)	S7 - S8 - S9	100,5(3)		
S8 - S9	2,055(9)	S8 - S9 - S10	106,2(4)	K2 - S2	3,558(9)
S9 - S10	2,065(7)	S9 - S10 - Pt	110,3(3)	K2 - S4	3,811(10)
S10 - Pt	2,369(6)	S10 - Pt - S6	91,9(2)	K2 - S6	3,860(9)
				K2 - S10	3,586(8)
Pt - S11	2,446(5)	Pt - S11 - S12	110,7(3)	K2 - S11	3,217(9)
S11 - S12	2,029(8)	S11 - S12 - S13	105,1(3)	K2 - S12	3,971(8)
S12 - S13	2,066(7)	S12 - S13 - S14	101,5(3)	K2 - S13	3,388(9)
S13 - S14	2,127(7)	S13 - S14 - S15	105,9(3)	K2 - S14	3,854(8)
S14 - S15	2,063(8)	S14 - S15 - Pt	107,5(3)	K2 - S15	3,769(9)
S15 - Pt	2,479(5)	S15 - Pt - S11	90,8(2)		

[1] K. A. Hofmann und F. Höchtlen, Chem. Ber. **36**, 3090 (1903).[2] P. F. Jones und L. Katz, Acta Crystallogr. **B25**, 745 (1969).[3] A. E. Wickenden und R. A. Krause, Inorg. Chem. **8**, 779 (1969).