

## $\alpha$ -Platin(II)-chlorid und Platin(III)-chlorid

Von U. Wiese, H. Schäfer, H. G. v. Schnering, C. Brendel und K. Rinke<sup>[\*]</sup>

Platin(II)-chlorid wird in der Regel nach  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PtCl}_4 \rightarrow \text{PtCl}_2$  bei  $\approx 500^\circ\text{C}$  im  $\text{Cl}_2$ -Strom dargestellt. Dieses „ $\beta$ - $\text{PtCl}_2$ “ besitzt ein Molekülgitter:  $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ -Moleküle enthalten ein reguläres  $\text{Pt}_6$ -Oktaeder, über dessen Kanten die Cl-Atome angeordnet sind<sup>[1]</sup> — ein Bauprinzip, das besonders von der Niob-Tantal-Chemie her bekannt ist.

Wir haben jetzt eine neue Modifikation, „ $\alpha$ - $\text{PtCl}_2$ “, gefunden. Sie entsteht, wenn  $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$  in kleinen Ampullen 1–2 Tage bei  $500^\circ\text{C}$  getempert wird oder bei der Umsetzung der Elemente in Quarzampullen im Temperaturgefälle [Pt bei  $650^\circ\text{C}$ ;  $\alpha$ - $\text{PtCl}_2$ -Abscheidung bei  $550^\circ\text{C}$ ;  $p(\text{Cl}_2, \text{Ende}) \approx 3 \text{ atm}$ ].

Kristalle von  $\alpha$ - $\text{PtCl}_2$  sind wie die der  $\beta$ -Modifikation fast schwarz mit rötlichem Schimmer; als Pulver sind beide Formen gelbbraun.

$\alpha$ - $\text{PtCl}_2$  ist durch die folgenden Netzebenenabstände (Å) gekennzeichnet (I in Klammern); Guinier-Aufnahme:

6.48 (10); 6.31 (10); 5.43 (5); 3.322 (1); 3.255 (1); 3.242 (1); 3.156 (3); 3.104 (8); 2.885 (3); 2.713 (3); 2.581 (1); 2.544 (3); 2.236 (5); 2.224 (3); 2.106 (3); 1.909 (1); 1.845 (5); 1.781 (3); 1.700 (1); 1.674 (1); 1.656 (5); 1.622 (3); 1.601 (5).

$\alpha$ - $\text{PtCl}_2$  ist nicht isotyp mit dem aus planaren  $\text{PdCl}_4/2$ -Ketten aufgebauten  $\alpha$ - $\text{PdCl}_2$ .

In Benzol ist  $\alpha$ - $\text{PtCl}_2$  unlöslich;  $\beta$ - $\text{PtCl}_2$  hingegen löst sich darin unter Bildung eines definierten  $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ -Benzol-Addukts. Die Geschwindigkeit der Umwandlung von  $\beta$ - in  $\alpha$ - $\text{PtCl}_2$  ist gering, so daß beide Modifikationen unabhängig voneinander thermoanalytisch untersucht werden können (Thermowaage,  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ ; 1 atm Argon): der quantitative Zerfall in die Elemente ist mit  $\alpha$ - $\text{PtCl}_2$  bei  $570^\circ\text{C}$ , mit  $\beta$ - $\text{PtCl}_2$  bereits bei  $550^\circ\text{C}$  vollständig. Im Vakuum (Thermowaage,  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ ) beobachtet man neben dem Zerfall nur bei  $\beta$ - $\text{PtCl}_2$  eine starke Verflüchtigung. Das Massenspektrometer registriert dementsprechend nur mit  $\beta$ - $\text{PtCl}_2$  gasförmige Platinchloride. Da das  $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}^{+}$ -Ion die niedrigste Auftretensenergie hat, verdampft offensichtlich  $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ .

Platin(III)-chlorid ist bekannt<sup>[2]</sup>. Kristalle (schwarzgrüne Nadeln) erhielten wir bei der Chlorierung des Metalls im Temperaturgefälle [Quarzampulle: Pt bei  $600^\circ\text{C}$ , anderes Ampullenende bei  $400^\circ\text{C}$ ;  $\text{PtCl}_3$ -Abscheidung bei mittlerer Temperatur;  $p(\text{Cl}_2, \text{Ende}) = 10 \text{ atm}$ ].

$\text{PtCl}_3$  kristallisiert trigonal-rhomboedrisch mit  $a = 21.235 (9)$ ,  $c = 8.550 (10) \text{ Å}$ ;  $c/a = 0.403$ ; Raumgruppe  $R\bar{3}-C_{3i}^2$ ;  $d_{\text{r0}} = 5.39$ ,  $d_{\text{pyk}} = 5.27 \text{ g/cm}^3$ . Die Verbindung hat die gleiche Struktur wie das vor kurzem beschriebene  $\text{PtBr}_3$ <sup>[3]</sup>, enthält also  $[\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}]$ - und  $[\text{Pt}_6\text{Cl}_3\text{Cl}_3]_{4/2}$ -Baueinheiten. Die Bindungslängen betragen im Mittel:  $\text{PtIV}-\text{Cl} (4\times) = 2.32$ ,  $\text{PtIV}-\text{Cl}^a (2\times) = 2.37$ ,  $\text{PtIV}-\text{Cl}^b (4\times) = 2.29 \text{ Å}$ .

Der thermische Abbau von  $\text{PtCl}_3$  (Thermowaage, 1 atm Argon) führt über eine wenig ausgeprägte  $\beta$ - $\text{PtCl}_2$ -Stufe quantitativ zu den Elementen. Im Vakuum findet neben dem Zerfall eine erhebliche Verflüchtigung von  $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$  statt, wie auch aus der massenspektroskopischen Untersuchung hervorgeht.

Eingegangen am 21. November 1969 [Z 125]

[\*] Dipl.-Chem. U. Wiese, Prof. Dr. H. Schäfer, Prof. Dr. H. G. v. Schnering, C. Brendel und Dr. K. Rinke Anorganisch-chemisches Institut der Universität 44 Münster, Gievenbecker Weg 9

[1] K. Brodersen, G. Thiele u. H. G. v. Schnering, Z. anorg. allg. Chem. 337, 120 (1965).

[2] L. Wöhler u. F. Martin, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 3958 (1909); L. Wöhler u. S. Streicher, ibid. 46, 1591 (1913).

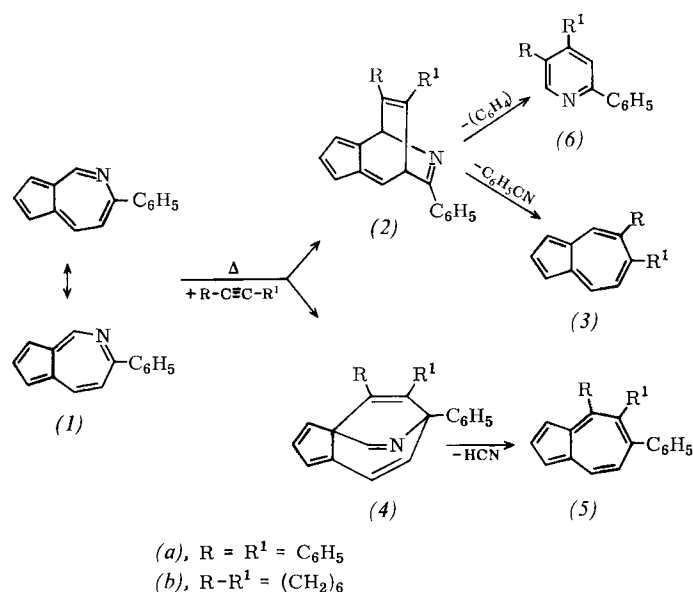
[3] G. Thiele u. P. Woditsch, Angew. Chem. 81, 706 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 672 (1969).

## Cycloadditionen am Azulensystem

Von K. Hafner, J. Häring und W. Jäkel<sup>[\*]</sup>

Cycloadditionen am Azulensystem waren bisher nicht bekannt. Vielmehr reagiert Azulen z.B. mit Maleinsäureanhydrid unter „addierender Substitution“ zum 1-Azulenylbernsteinsäureanhydrid und mit Tetracyanäthylen zum 1-Tricyanvinyl-azulen<sup>[1]</sup>.

Im Gegensatz dazu ist das 5-Aza-azulensystem<sup>[2]</sup> zu Cycloadditionen mit Alkinen befähigt. Der Heterocyclus wird dabei in einfacher Weise in bisher nicht zugängliche Derivate des carbocyclischen Azulens überführt. 6-Phenyl-5-aza-azulen (1)<sup>[3]</sup> reagiert mit überschüssigem Tolan bei  $350^\circ\text{C}$  zu 30% des 5,6-Diphenyl-azulens (3a)<sup>[4]</sup> und Benzonitril



sowie 5% des 4,5,6-Triphenyl-azulens (5a) und Blausäure. Die Bildung von (3a) und (5a) läßt als Zwischenstufen die 1,4-Addukte (2a) bzw. (4a) und deren Alder-Rickert-Spaltung zu den carbocyclischen Azulenen vermuten. Eine nach

