

α -Platin(II)-chlorid und Platin(III)-chlorid

Von U. Wiese, H. Schäfer, H. G. v. Schnering, C. Brendel und K. Rinke^{1,*}

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 Cl_2 -Strom dargestellt. Dieses „ β - PtCl_2 “ besitzt ein Molekülgitter: $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ -Moleküle enthalten ein reguläres Pt_6 -Oktaeder, über dessen Kanten die Cl -Atome angeordnet sind^[1] — ein Bauprinzip, das besonders von der Niob-Tantal-Chemie her bekannt ist.

Wir haben jetzt eine neue Modifikation, „ α - PtCl_2 “, gefunden. Sie entsteht, wenn $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ in kleinen Ampullen 1–2 Tage bei 500°C getempert wird oder bei der Umsetzung der Elemente in Quarzampullen im Temperaturgefälle [Pt bei 650°C ; α - PtCl_2 -Abscheidung bei 550°C ; $p(\text{Cl}_2, \text{Ende}) \approx 3 \text{ atm}$].

Kristalle von α - PtCl_2 sind wie die der β -Modifikation fast schwarz mit rötlichem Schimmer; als Pulver sind beide Formen gelbbraun.

α - PtCl_2 ist durch die folgenden Netzebenenabstände (\AA) 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).

α - PtCl_2 ist nicht isotyp mit dem aus planaren $\text{PdCl}_4/2$ -Ketten aufgebauten α - PdCl_2 .

In Benzol ist α - PtCl_2 unlöslich; β - PtCl_2 hingegen löst sich darin unter Bildung eines definierten $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ -Benzol-Addukts. Die Geschwindigkeit der Umwandlung von β - in α - 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 α - PtCl_2 bei 570°C , mit β - PtCl_2 bereits bei 550°C vollständig. Im Vakuum (Thermowaage, $4^\circ\text{C}/\text{min}$) beobachtet man neben dem Zerfall nur bei β - PtCl_2 eine starke Verflüchtigung. Das Massenspektrometer registriert dementsprechend nur mit β - PtCl_2 gasförmige Platinchloride. Da das $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}^+$ -Ion die niedrigste Auftrittsenergie hat, verdampft offensichtlich $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$.

Platin(III)-chlorid ist bekannt^[2]. Kristalle (schwarzgrüne Nadeln) erhielten wir bei der Chlorierung des Metalls im Temperaturgefälle [Quarzampulle: Pt bei 600, anderes Ampullenende bei 400°C ; PtCl_3 -Abscheidung bei mittlerer Temperatur; $p(\text{Cl}_2, \text{Ende}) = 10 \text{ atm}$].

PtCl_3 kristallisiert trigonal-rhomboedrisch mit $a = 21.235$ (9), $c = 8.550$ (10) \AA ; $c/a = 0.403$; Raumgruppe $\text{R}\bar{3}-\text{C}_{3h}^2$; $d_{\text{f}\ddot{\text{o}}} = 5.39$, $d_{\text{pyk}} = 5.27 \text{ g/cm}^3$. Die Verbindung hat die gleiche Struktur wie das vor kurzem beschriebene PtBr_3 ^[3], enthält also $[\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}]$ - und $[\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{1/2}$ -Baueinheiten. Die Bindungslängen betragen im Mittel: $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Cl}$ (4×) = 2.32, $\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{Cl}^{\text{a}}$ (2×) = 2.37, $\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{Cl}^{\text{b}}$ (4×) = 2.29 \AA .

Der thermische Abbau von PtCl_3 (Thermowaage, 1 atm Argon) führt über eine wenig ausgeprägte β - 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 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. dtsch. chem. Ges. 42, 3958 (1909); L. Wöhler u. S. Streicher, ibid. 46, 1591 (1913).

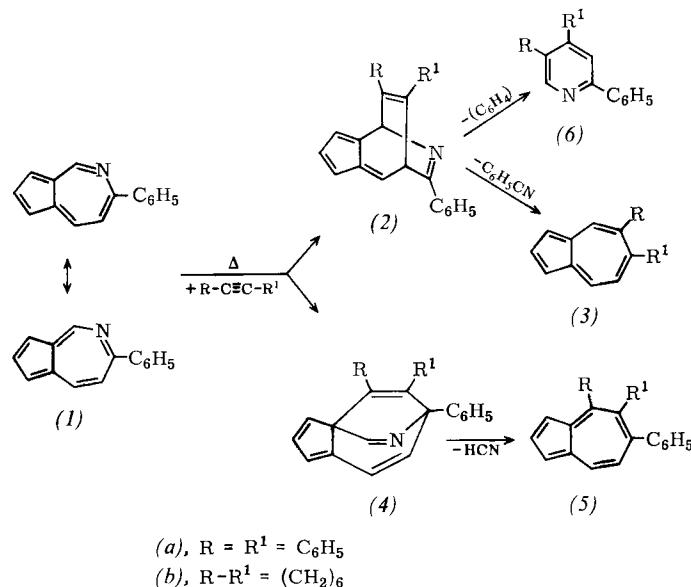
[3] G. Thiele u. P. Woditsch, Angew. Chem. 81, 706 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 672 (1969).

Cycloadditionen am Azulensystem

Von K. Hafner, J. Häring und W. Jäkel^{1,*}

Cycloadditionen am Azulensystem waren bisher nicht bekannt. Vielmehr reagiert Azulen z. B. mit Maleinsäureanhydrid unter „addierender Substitution“ zum 1-Azulenyl-benzoinsäureanhydrid und mit Tetracyanäthylen zum 1-Tricyanvinyl-azulen^[1].

Im Gegensatz dazu ist das 5-Aza-azulensystem^[2] zu Cycloadditionen mit Alkinen befähigt. Der Heterocyclus wird dabei in einfacher Weise in bisher nicht zugängliche Derivate des carbocyclischen Azulens überführt. 6-Phenyl-5-azaazulen (1)^[3] reagiert mit überschüssigem Tolan bei 350°C zu 30 % des 5,6-Diphenyl-azulens (3a)^[4] und Benzonitril



- (a), $\text{R} = \text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$
 (b), $\text{R}-\text{R}^1 = (\text{CH}_2)_6$

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

