

Cs₂Pt, ein Platinid(-II) mit vollständiger Ladungstrennung***Andrey Karpov, Jürgen Nuss, Ulrich Wedig und Martin Jansen***Professor Bernt Krebs
zum 65. Geburtstag gewidmet*

Die chemische Bindungsfähigkeit eines Atoms wird im Wesentlichen durch Energie, Symmetrie und Ausdehnung seiner Valenzorbitale bestimmt. Diese Größen variieren charakteristisch mit der Kernladung, deren Wirkung auf die Valenzelektronen durch spezifische Abschirmungseffekte der abgeschlossenen Rumpfschalen modifiziert wird. Daraus ergibt sich der Zusammenhang zwischen der Stellung eines Elements im Periodensystem und seinen Bindungseigenschaften. Mit zunehmender Ordnungszahl gewinnen relativistische Effekte an Einfluss, wie sie bereits früh von Dirac bei der Berechnung von Elektronenstrukturen einbezogen wurden.^[1] Eine der wichtigsten Konsequenzen ist die Kontraktion von besetzten s- und p-Orbitalen und die daraus folgende Expansion der d- und f-Orbitale.^[2] Die entsprechenden Verschiebungen der Orbitalenergien zeigen spätestens ab der 6. Periode klar wahrnehmbare Auswirkungen – besonders stark ausgeprägt beim Gold: Gold hat mit 2.31 eV^[3] die höchste Elektronenaffinität aller Metalle, das Au⁻-Ion ist in der Gasphase, in Lösung^[4] und im Festkörper^[5] beständig. Auch die kristallchemischen Parallelen^[6] zu den Halogeniden und eine teilweise den Halogenen analoge Reaktivität von Gold (z. B. die baseninduzierte Disproportionierung^[7]) können zwanglos durch die relativistische Stabilisierung von Au⁻ erklärt werden.

Platin ist das Metall mit der zweitgrößten Elektronenaffinität (2.13 eV^[3]); im Einklang damit haben Pyykkö und Desclaux für Platin die zweitstärkste 6s-Kontraktion ermittelt.^[2] Bemerkenswerterweise übersteigt die Elektronenaffinität von Platin diejenige von Schwefel, der mit 2.08 eV den höchsten Wert in der Gruppe der Chalkogene erreicht und als typisches Nichtmetall bereitwillig zweifach geladene Ionen bildet. Daher schien es aussichtsreich, die Synthese von Platiniden zu versuchen.^[8] Obwohl Pt²⁻ wie alle zweifach negativ geladenen Ionen im freien Zustand instabil sein dürfte, war dieser geschlossenschalige Valenzzustand von Anfang an Ziel unserer Untersuchungen.

Nach zahlreichen Fehlschlägen gelang uns die Herstellung von Cs₂Pt – unerwarteterweise durch eine Hochtemperatursynthese: Caesium und Platinschwamm wurden in einer

[*] Prof. Dr. M. Jansen, Dipl.-Chem. A. Karpov, Dr. J. Nuss, Dr. U. Wedig
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-689-1502
E-mail: m.jansen@fkf.mpg.de

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für kontinuierliche finanzielle Unterstützung.

Tantalampulle bei 973 K zur Reaktion gebracht und danach langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei erhielten wir durchscheinende, dunkelrote hexagonale Säulen von Cs_2Pt , die für die Strukturanalyse^[9] von im Überschuss eingesetztem flüssigem Cs abgetrennt wurden. Die Verbindung ist extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich, aber thermisch bis ca. 473 K beständig. Bei dieser Temperatur zersetzt sich Cs_2Pt in eine noch nicht näher charakterisierte Caesium-ärmere Phase. Daher ist es schwierig, den Cs-Überschuss abzudestillieren, ohne dass partielle Zersetzung des Produkts eintritt.

Die Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse^[9] zeigen, dass Cs_2Pt im Ni_2In -Gitter kristallisiert (Abbildung 1).

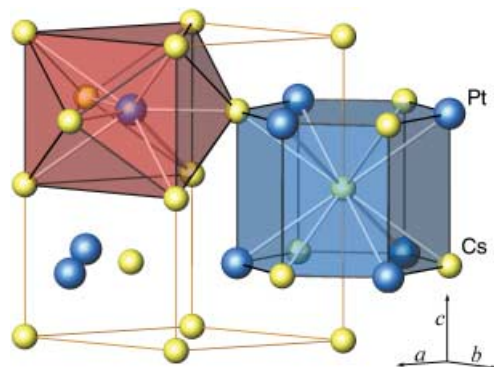


Abbildung 1. Struktur von Cs_2Pt im Kristall. Orange Stäbe entsprechen Kanten der Elementarzelle; PtCs_9 -Polyeder sind rot, $(\text{Cs}_1)\text{Pt}_6(\text{Cs}_2)_6$ -Polyeder blau markiert.

Dieser Strukturtyp weist keine variablen Ortsparameter auf, alle strukturellen Merkmale sind also durch die Gitterkonstanten bzw. das c/a -Verhältnis vollständig festgelegt. Die Pt-Atome sind in Form eines dreifach überdachten trigonalen Prismas von je neun Cs-Atomen ($328\text{ (}3\times\text{)}$ und $404\text{ (}6\times\text{)}$ pm) umgeben, zwei weitere befinden sich in einem Abstand von 474 pm. Die Umgebungen der beiden unabhängigen Cs-Atome unterscheiden sich deutlich: Cs1 ist von sechs Pt und sechs Cs2 im gleichen Abstand von 404 pm koordiniert, Cs2 von drei Pt (328 pm) und sechs Cs1 (404 pm). Gleichwohl sind die beiden Cs-Lagen bei einer ionischen Betrachtungsweise (Cs^+ , Pt^{2-}) ausgewogen bezüglich ihrer partiellen Madelung-Energien.^[10]

Der Ni_2In -Typ ist nach derzeitigem Kenntnisstand das Endglied einer Reihe polymorpher Modifikationen, die von Verbindungen mit Fluorapatit(CaF_2)-Typ unter ansteigendem hydrostatischen Druck durchlaufen werden.^[11] Kürzlich haben wir gezeigt, dass die Sequenz $\text{CaF}_2 \rightarrow \text{PbCl}_2 \rightarrow \text{Ni}_2\text{In}$ -Typ auch bei den Monochalkogeniden der Alkalimetalle auftritt.^[12] An dieser Stelle sei an die enge strukturelle Verwandtschaft von PbCl_2 - und Ni_2In -Typ erinnert (Abbildung 2), die sich über einen displaziven Mechanismus ineinander umwandeln. Diese Beziehung erklärt, dass auch ionisch aufgebaute Festkörper in der Ni_2In -Struktur kristallisieren. In Übereinstimmung mit der Druckhomologenregel kristallisieren Cs_2S , Cs_2Se und Cs_2Te bereits bei Normaldruck in Gittern vom PbCl_2 -Typ, und Rb_2Te ^[13] markiert insofern einen Übergang, als es in der CaF_2 -, PbCl_2 - und, bei hohen Tempe-

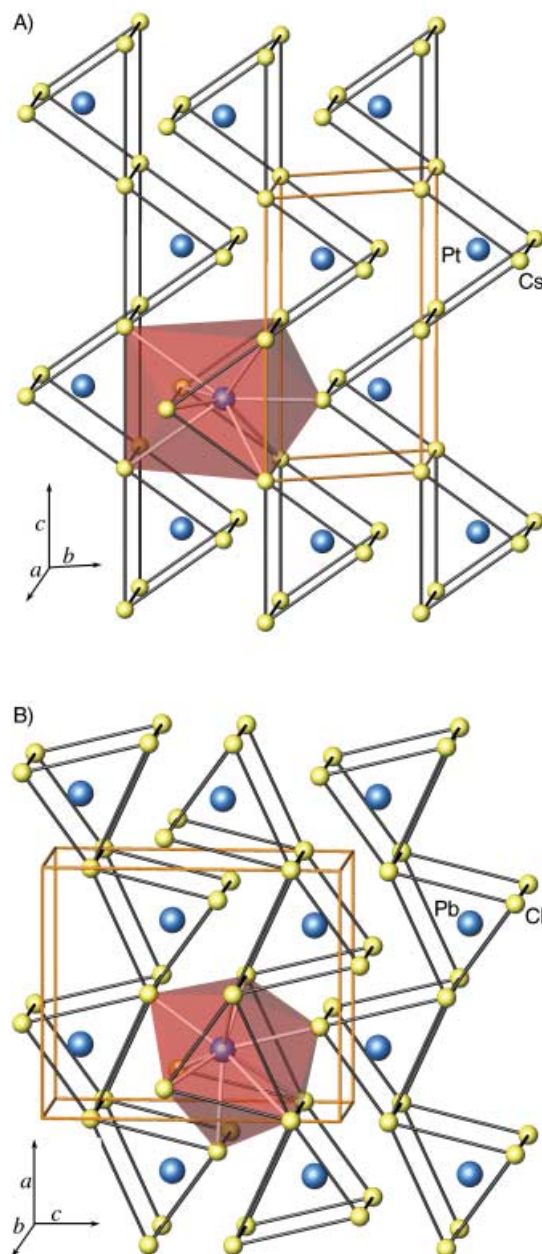


Abbildung 2. Vergleich der Kristallstrukturen von Cs_2Pt (A) und PbCl_2 (B). Dreifach überdachte trigonale Prismen von PtCs_9 (A) bzw. PbCl_9 (B) sind als rote Polyeder gezeigt; schwarze Stäbe entsprechen den Kanten der trigonalen Prismen, orange Stäbe den Kanten der Elementarzellen.

raturen, in der Ni_2In -Struktur vorliegt. In diesem Sinne wäre Pt^{2-} als ein höheres Homologes der Chalkogenide anzusehen. Die strukturelle Zugehörigkeit von Cs_2Pt zur Familie der Alkalimetall-Monochalkogenide werten wir als einen ersten Hinweis auf eine ionische Natur dieser Verbindung. Allerdings wird der Ni_2In -Typ sowohl bei (polaren) intermetallischen Phasen als auch bei Ionenkristallen angetroffen. Seine Adaption durch Cs_2Pt ist daher kein hinreichender Beleg für einen Aufbau aus Ionen.

Ein starkes und eindeutiges Indiz für eine Ladungstrennung ist in der roten Farbe und der Durchsichtigkeit der

Kristalle zu sehen, die das Vorliegen einer Bandlücke anzeigen. Dies bestätigen sowohl Dichtefunktionaltheorie (DFT)^[14,15] als auch Hartree-Fock-Rechnungen.^[15] Mit dem LMTO-Programm wurden Werte zwischen 1.3 eV und 1.8 eV ermittelt, je nach verwendetem Funktional (lokal^[16] oder gradientenkoriigiert (Perdew-Wang^[17])), der Wahl der Muffin-Tin-Radien^[18] und der Behandlung der 5s- und 5p-Orbitale (Rumpf- oder Valenzbereich). Die Bänder in Abbildung 3 wurden mit dem gradientenkoriigierten Funktional, der Radienvariante B und Cs-5p-Valenzorbitalen gerechnet und geben in der „Fatband“-Darstellung durch ihre Breite die Beiträge einzelner Atomorbitale zu den jeweiligen Bändern wieder. Die Bänder unterhalb des Fermi-Niveaus haben ausschließlich Pt-5d-Charakter, ihre geringe Aufspaltung und Dispersion deuten auf eine geschlos-

sene d-Schale hin. Darunter befinden sich Bänder, die im Wesentlichen aus Pt-6s-Orbitalen bestehen.

Werden die Einteilchengleichungen innerhalb der Muffin-Tin-Kugeln nicht relativistisch gerechnet, so tauschen s- und d-Bänder ihre Lage. Obwohl die Bandlücke um 45 % schrumpft, bleibt der ionische Charakter erhalten. Die relativistisch bedingte Kontraktion der 6s-Orbitale der Pt-Atome ist nicht allein für die Stabilität von kristallinem Cs₂Pt verantwortlich. Die Domänen der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF)^[19] zeigen die starke Polarisierung sowohl der Pt²⁺-Ionen als auch der Cs⁺-Ionen, vor allem innerhalb der hexagonalen Cs₂-Pt-Schichten (Abbildung 4). Statische und dynamische Polarisationswechselwirkungen tragen wesentlich zur Bindung bei.

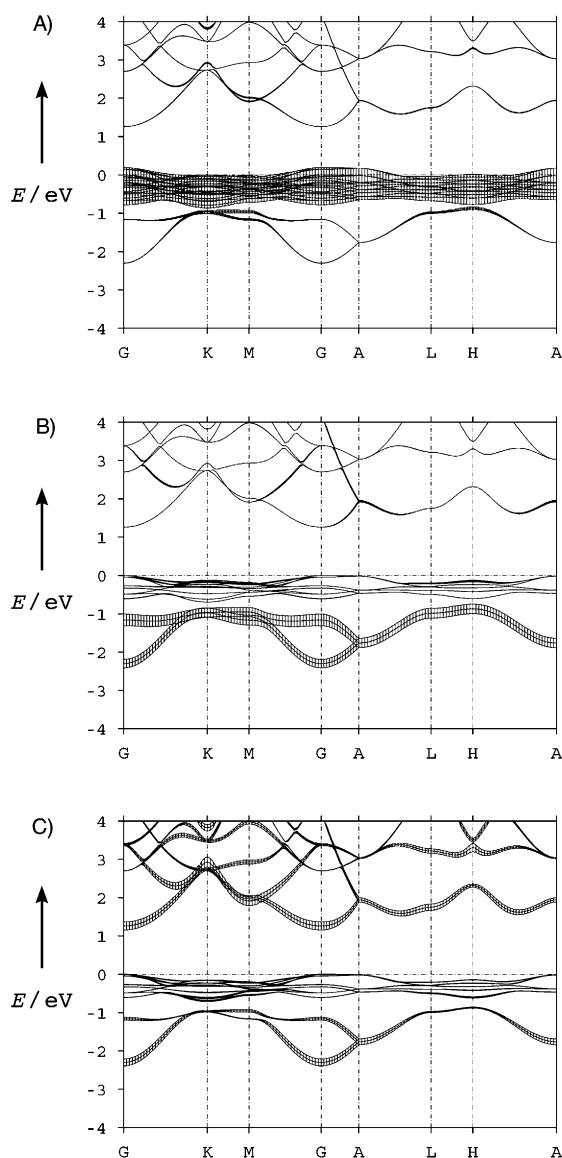


Abbildung 3. TB-LMTO-ASA-Bandstruktur von Cs₂Pt. Die Breite der Bänder gibt die Beiträge der verschiedenen Atomorbitale wieder: A) Pt-5d, B) Pt-6s, C) s- und p-Orbitale von Cs1 und Cs2.

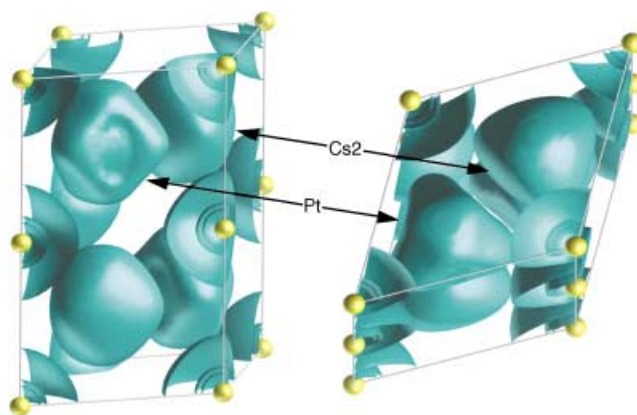


Abbildung 4. Domänen in Cs₂Pt mit der Elektronenlokalisierungsfunktion ELF = 0.35.

Theoretische Untersuchungen eines hypothetischen Cs₂Pt-Moleküls,^[20,21] die genauere Rechnungen bezüglich der Basis und Korrelationsmethoden erlauben, unterstützen diese Sichtweise. Bei eingefrorener 5s-5p-Schale der Cs-Atome kommt keine Bindung zustande. Um die Bindung im Cs₂Pt-Molekül richtig zu beschreiben, müssen sowohl die statische Polarisation (entsprechende Funktionen auch für die Cs-5s-5p-Schale) als auch die Dispersionswechselwirkung (CCSD(T)) sowie relativistische Effekte (quasirelativistische Pseudopotentiale) berücksichtigt werden. Alle drei Effekte tragen gleichermaßen zu einer Verstärkung der Ladungstrennung bei. Das Molekül ist ein gutes Modell, um die Bindung innerhalb der hexagonalen Cs₂-Pt-Schichten zu verstehen. Die effektive Partialladung am Pt-Atom beträgt im Kristall mindestens -1.3, unabhängig von der Bestimmungsmethode.

Die Untersuchungen an Cs₂Pt ergeben ein konsistentes Bild. Die strukturellen Beziehungen zu den Alkalimetall-Monochalkogeniden und eine Bandlücke im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums legen den ionischen Aufbau aus Cs⁺ und Pt²⁺ nahe. Dies wird durch quantenchemische Rechnungen gestützt, die eine vollständige Ladungstrennung anzeigen. Auch wenn die Stabilität von Cs₂Pt zu einem beträchtlichen Anteil auf Dispersionskräften beruht, ist die Verbindung ein weiterer bedeutender Experimentalfund zur relativistischen Stabilisierung des 6s²-Zustands.

Experimentelles

Cs₂Pt wurde durch Reaktion von Cs (aus CsCl durch Reduktion mit Ca hergestellt und zweifach im Vakuum destilliert)^[22] mit Pt-Schwamm (ChemPur, 99.9%, vor der Verwendung bei 10⁻⁶ bar auf 673 K erhitzt) im Verhältnis 3:1 erhalten. Die Mischung (2–3 g) wurde unter Ar in eine Ta-Ampulle eingeschmolzen, 2 Tage auf 973 K erhitzt und anschließend mit 10 K h⁻¹ auf Raumtemperatur abgekühlt. Durchscheinende, dunkelrote hexagonale Säulen (0.2 × 0.2 × 0.4 mm³) von Cs₂Pt wurden in einem Handschuhkasten vom Cs-Überschuss abgetrennt, in Glas-Markröhrchen mechanisch verkeilt und anschließend eingeschmolzen. Wird der Cs-Überschuss durch Destillation im Vakuum bei 393 K entfernt, so erhält man ein Zweiphasen-Gemisch aus Cs₂Pt und einer Pt-reicheren Phase (EDX: Cs/Pt ≈ 1/2).

Eingegangen am 4. Juli 2003 [Z52314]

Stichwörter: Caesium · Festkörperstrukturen · Ladungstrennung · Platin · Relativistische Effekte

- [1] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1928**, *117*, 610–624; P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1928**, *118*, 351–361; P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1929**, *123*, 714–733; P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1932**, *136*, 453–464.
- [2] P. Pyykkö, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 276–281.
- [3] T. Andersen, H. K. Haugen, H. Hotop, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1999**, *28*, 1511–1533.
- [4] A.-V. Mudring, M. Jansen, J. Daniels, S. Krämer, M. Mehring, J. P. P. Ramalho, A. H. Romero, M. Parrinello, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 128–132; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 120–124; P. D. C. Dietzel, M. Jansen, *Chem. Commun.* **2001**, 2208–2209.
- [5] A. H. Sommer, *Nature* **1943**, *152*, 215; W. E. Spicer, A. H. Sommer, J. G. White, *Phys. Rev.* **1959**, *115*, 57–62; C. Feldmann, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1107–1108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1049–1050; C. Feldmann, M. Jansen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1045–1046; A. Pantelouris, G. Küper, J. Hormes, C. Feldmann, M. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11749–11753.
- [6] C. Feldmann, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1907–1912.
- [7] A.-V. Mudring, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3194–3196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3066–3067; A.-V. Mudring, J. Nuss, U. Wedig, M. Jansen, *J. Solid State Chem.* **2000**, *155*, 29–36.
- [8] Diplomarbeit A.-V. Mudring, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **1995**.
- [9] Kristallstrukturdaten von Cs₂Pt: hexagonal, Raumgruppe P6₃/mmc (Nr. 194), *a* = 567.6(1), *c* = 947.1(3) pm, *V* = 264.3(1) × 10⁶ pm³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 5.783 g cm⁻³, *Z* = 2, $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ = 39.86 mm⁻¹, *F*(000) = 376, λ = 71.073 pm, Bruker-AXS-Smart-APEX-Diffraktometer, Graphitmonochromator, *T* = 293 K, ω -Scan, 3711 gemessene Reflexe, 243 symmetrieunabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}}$ = 68°), 8 verfeinerte Parameter. Semiempirische Absorptionskorrektur (SADABS^[23]). Die Strukturlösung und Verfeinerung erfolgte mit SHELXTL^[24]; *R*₁ = 0.0221 und *wR*₂ = 0.0524. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-413241 angefordert werden.
- [10] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 52–63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 95–106.
- [11] J. M. Leger, J. Haines, A. Atouf, O. Schulte, S. Hull, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 13247–13256.
- [12] A. Grzechnik, A. Vegas, K. Syassen, I. Loa, M. Hanfland, M. Jansen, *J. Solid State Chem.* **2000**, *154*, 603–611; A. Vegas, A. Grzechnik, K. Syassen, I. Loa, M. Hanfland, M. Jansen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2001**, *57*, 151–156; A. Vegas, A. Grzechnik, M. Hanfland, C. Mühle, M. Jansen, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1077–1081.
- [13] K. Stöwe, S. Appel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2849–2854; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2725–2730.
- [14] R. W. Tank, O. Jepsen, A. Burkhardt, O. K. Andersen, TB-LMTO-ASA-Programm, Version 4.7, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, **1998**.
- [15] V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causa, N. M. Harrison, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, CRYSTAL 98 Users Manual, University of Torino, Torino, **1998**.
- [16] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* **1972**, *5*, 1629–1642.
- [17] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8800–8802; J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 3399; J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244–13249; J. P. Perdew, *Electronic Structure of Solids*, Akademie Verlag, Berlin, **1991**.
- [18] Variante A: *R*(Pt) = 3.34 a.u., *R*(Cs1) = 4.99 a.u., *R*(Cs2) = 3.73 a.u. (Standardwerte); Variante B: *R*(Pt) = 3.73 a.u., *R*(Cs1) = 4.99 a.u., *R*(Cs2) = 3.34 a.u.
- [19] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuß, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 421–424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 409–412; A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuß, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 186–188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 187–188.
- [20] U. Wedig, M. Jansen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [21] Cs₂Pt-Molekül: Berechnet mit Gaussian 98;^[25] quasirelativistische Pseudopotentiale: Pt, 18 Valenzelektronen;^[26] Cs, 9 Valenzelektronen;^[27] Basissätze: Pt [6s5p4d2f]; Cs [5s4p2d1f]; CCSD(T); *C*_{2v}; *R*_{Cs–Pt} = 296.1 pm; $\angle_{\text{Cs–Pt–Cs}}$ = 132.7°; *D*_e = 4.12 eV (mit Korrektur des Basissuperpositionsfehlers); harmonische Frequenzen: 22.9 cm⁻¹, 95.7 cm⁻¹ (*A*₁), 101.2 cm⁻¹ (*B*₂); Mulliken-Ladung (SCF-Dichte) Pt: –1.48, Cs: +0.74.
- [22] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 2, Ferdinand Enke, Stuttgart, **1978**, S. 938–942.
- [23] G. M. Sheldrick, Bruker AXS Inc., Madison, USA, SADABS Version 2.0, Programm zu Absorptionskorrektur, **2001**.
- [24] G. M. Sheldrick, Bruker AXS Inc., Madison, USA, SHELXTL Version 6.12, Programmpaket zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen, **2000**.
- [25] Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [26] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [27] T. Leininger, A. Nicklass, W. Kuchle, H. Stoll, M. Dolg, A. Bergner, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 274–280.