

Das Clusteranion $[\text{Pt}_{12}\text{O}_8(\text{SO}_4)_{12}]^{4-} **$

Martin Pley und Mathias S. Wickleder*

Die Verknüpfung von zwei Pt^{3+} -Ionen zu zweikernigen Pt_2^{6+} -Hanteln wurde erstmals in dem Sulfat $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ beobachtet.^[1] In dem Anion $[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ agieren die vier Sulfatgruppen als chelatisierende Liganden, während die H_2O -Moleküle die terminalen Positionen der Pt_2^{6+} -Hantel besetzen. Dieses Motiv, gelegentlich als „Laternenstruktur“ bezeichnet, wurde in der Folgezeit vielfältig variiert, z. B. durch den Austausch der SO_4^{2-} -Ionen durch Phosphatliganden oder durch den Ersatz der terminalen H_2O -Moleküle durch andere Donoren.^[2] Die Untersuchung dieser Verbindungen war dabei nicht nur bindungstheoretisch motiviert,^[3] sondern auch im Hinblick auf deren Lumineszenzeigenschaften interessant.^[4] Ausgedehntere Strukturen, in denen mehrere Metall-Hanteln zu größeren Baueinheiten verknüpft sind, wurden bisher nicht beschrieben. Es wurde jedoch kürzlich über die potenzielle Struktur einer solchen Baueinheit berichtet, in der sechs Hanteln von acht Oxidionen verknüpft werden. Nach topologischen Betrachtungen von Bucknum^[5] und bindungstheoretischen Rechnungen von Hoffmann et al. am Beispiel einer hypothetischen Wolframverbindung mit W-W-Vierfachbindungen,^[6] sollten die zwölf Metallatome verzerrt ikosaedrisch angeordnet sein. Im Rahmen unserer Untersuchungen von Edelmetallen mit komplexen Anionen^[7] und ihrem Potenzial als Vorstufen zur Synthese von katalytisch aktiven Metall-Nanopartikeln haben wir begonnen, thermisch leicht abbaubare Platinverbindungen zu synthetisieren. Im Zuge dieser Untersuchungen gelang nun die Synthese des ersten Oxidsulfates des Platins, $(\text{NH}_4)\text{Pt}_3\text{O}_2(\text{SO}_4)_3$. In der Kristallstruktur dieser Verbindung tritt interessanterweise erstmals die oben erwähnte theoretisch ermittelte Baueinheit auf, auch wenn hier die Metallatome nur durch Einfachbindungen verknüpft sind.

Das Oxidsulfat $(\text{NH}_4)\text{Pt}_3\text{O}_2(\text{SO}_4)_3$ bildet sich bei der Umsetzung von $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ mit konzentrierter Schwefelsäure bei 350 °C in abgeschmolzenen Glasampullen in Form dunkelroter Einkristalle.^[8] Als Nebenprodukt können gelbe Einkristalle von $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, die isotyp zu der bekannten Kaliumverbindung sind,^[1] isoliert werden. Bemerkenswerterweise wird im Verlauf der Reaktion das eingesetzte Nitrat bis zum NH_4^+ reduziert. Die Anwesenheit von Ammoniumionen lässt sich IR-spektroskopisch belegen ($\nu(\text{N-H})$: 3221 cm^{-1} , $\delta(\text{NH}_4)$: 1402 cm^{-1}) und wird auch

[*] Dipl.-Chem. M. Pley, Priv.-Doz. Dr. M. S. Wickleder
Universität zu Köln
Institut für Anorganische Chemie
Greinstraße 6, 50939 Köln (Deutschland)
Fax: (+49) 221-470-5083
E-mail: mathias.wickleder@uni-koeln.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Graduiertenkollegs 549 finanziell unterstützt. Wir danken Prof. G. Meyer für die freundliche Unterstützung.

durch den Umstand erhärtet, dass die isotype Kaliumverbindung synthetisierbar ist.^[9] Der genaue Ablauf der Redoxreaktion ist bisher nicht bekannt. $(\text{NH}_4)_3\text{Pt}_2\text{O}_8(\text{SO}_4)_3$ kristallisiert trigonal-rhomboedrisch (Raumgruppe $R\bar{3}$) und enthält als charakteristisches Strukturmerkmal das bisher präzedenzlose Clusteranion $[\text{Pt}_{12}\text{O}_8(\text{SO}_4)_{12}]^{4-}$. Um diese Baueinheit des Oxidsulfates zu verdeutlichen, schreiben wir dessen Formel fortan gemäß $(\text{NH}_4)_4[\text{Pt}_{12}\text{O}_8(\text{SO}_4)_{12}]$. Innerhalb des Anions sind die zwölf Pt^{III} -Ionen nach Art eines Ikosaeders angeordnet. Dieses ist merklich verzerrt, weil je zwei der Ionen paarweise unter Bildung von Pt_2 -Hanteln aufeinander zurücken (Abbildung 1). Der Abstand zwischen den Atomen

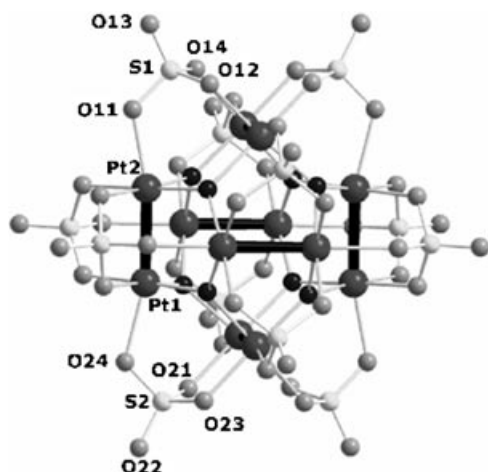


Abbildung 1. Perspektivische Darstellung des Clusteranions $[\text{Pt}_{12}\text{O}_8(\text{SO}_4)_{12}]^{4-}$. Das Anion enthält zwei kristallographisch unterschiedliche Platinatome und ebenfalls zwei kristallographisch unterschiedliche Sulfatgruppen. Die Oxidionen befinden sich auf den Wyckoff-Lagen 6c (O1) und 18f (O2) und treten daher im Verhältnis 1:3 im Anion auf. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Pt1-Pt2 253.18(9), S1-O11 148(1), S1-O12 152(1), S1-O14 153(1), S1-O13 142(1), S2-O21 153(1), S2-O23 152(1), S2-O24 146(1), S2-O22 144(1), Pt1-O24 216(1), Pt2-O11 214(1); O11-Pt2-Pt1 167.9(3), O24-Pt1-Pt2 169.2(3).

einer Hantel beträgt 253.18(9) pm und ist damit signifikant größer als der in $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (246.6 pm)^[1] und $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (247.1 pm). Entsprechend sind die Abstände zu den anderen benachbarten Platinatomen aufgeweitet und liegen zwischen 344 und 346 pm. Die sechs Pt_2 -Hanteln des Ikosaeders werden von acht O^{2-} -Ionen verknüpft, wobei jedes Oxidion nahezu ideal trigonal-planar von drei Platinatomen umgeben ist. Die Pt-O-Abstände liegen im Rahmen der Standardabweichungen bei 200 pm, die Winkel bei 120°. Auf diese Weise sind acht der zwanzig Dreiecksflächen des Ikosaeders von Oxidionen zentriert. Über den verbleibenden zwölf Dreiecksflächen sind dreizählig angreifende SO_4^{2-} -Gruppen angeordnet. Jeweils zwei Sauerstoffatome von zwei Sulfattetraedern sind chelatisierend an eine Pt_2 -Hantel gebunden, ein weiteres Sauerstoffatom jedes Tetraeders besetzt die terminale Position einer weiteren Hantel. Die unterschiedlichen Funktionalitäten der Sauerstoffatome in den Sulfatgruppen spiegeln sich in den S-O-Abständen wider: Sie liegen bei etwa 152 pm für die Chelat-

Sauerstoffatome und bei 142 und 144 pm für die nichtkoordinierenden Sauerstoffatome; die O-Atome, die die terminalen Hantel-Positionen besetzen, sind 146 und 148 pm vom Tetraederzentrum entfernt. Jedem Platinatom kommt auf diese Weise eine verzerrt oktaedrische Koordination von fünf Sauerstoff- und einem weiteren Platinatom zu. Die Pt-O-Abstände liegen für die *trans*-ständig zum zweiten Pt-Atom angeordneten Sauerstoffatome (O11 und O24) bei 214 bzw. 216 pm, während die vier weiteren Sauerstoffatome etwa 200 pm entfernt sind. Die Winkel O11-Pt2-Pt1 und O24-Pt1-Pt2 weichen mit 167.9(3) bzw. 169.2(3)° merklich von der Linearität ab, wie sie in $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ^[1] beobachtet wird.

Die $[\text{Pt}_{12}\text{O}_8(\text{SO}_4)_{12}]^{4-}$ -Cluster sind in der trigonal-raumzentrierten Elementarzelle so angeordnet, dass sich ihre Mittelpunkte im Zellenursprung (Wyckoff-Lage 3a) befinden, d. h., die Anionen haben S_6 -Symmetrie. Der Ladungsausgleich erfolgt durch zwei kristallographisch unterschiedliche NH_4^+ -Ionen, die sich auf den Wyckoff-Lagen 6c befinden. Eines der Ammoniumionen wird von neun Sauerstoffatomen im Abstand von 292 bis 334 pm umgeben. Lässt man Abstände bis 401 pm zu, erhöht sich die Koordinationszahl auf 15. Das zweite NH_4^+ -Ion wird von dreizehn Sauerstoffatomen koordiniert, wobei die Abstände im Bereich von 281 bis 331 pm liegen (Abbildung 2).

In der vorliegenden Arbeit wurde mit $(\text{NH}_4)_4[\text{Pt}_{12}\text{O}_8(\text{SO}_4)_{12}]$ erstmalig ein Oxidsulfat des Platins vorgestellt. Es enthält das bisher präzedenzlose Clusteranion $[\text{Pt}_{12}\text{O}_8(\text{SO}_4)_{12}]^{4-}$, in dem sechs hantelförmige Pt_2^{6+} -Ionen miteinander verknüpft sind. Das Motiv dieser Verknüpfung

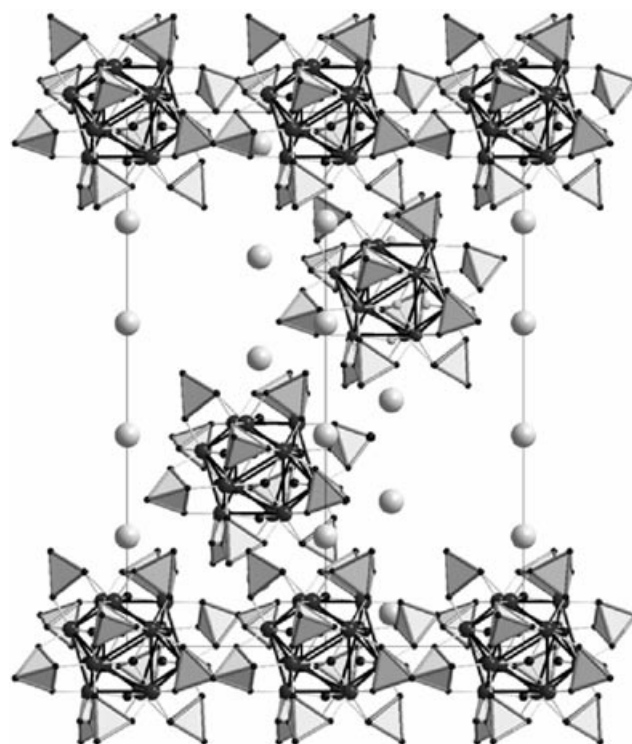


Abbildung 2. Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_4[\text{Pt}_{12}\text{O}_8(\text{SO}_4)_{12}]$. Es sind nur die N-Atome der Ammoniumionen gezeigt, die H-Atom-Lagen wurden nicht bestimmt.

wurde bereits theoretisch für eine hypothetische Wolfram-Verbindung vorhergesagt, und das Anion ist damit das erste strukturell charakterisierte Beispiel einer solchen Verknüpfung. Weitere Untersuchungen müssen nun zeigen, ob es analog zu der hypothetischen Verbindung auch hier elektronische Gründe für die beobachtete Stabilität gibt. Darüber hinaus hoffen wir, $(\text{NH}_4)_4[\text{Pt}_{12}\text{O}_8(\text{SO}_4)_{12}]$ in einem geeigneten Solvens unter Erhaltung des Clusteranions auflösen zu können, um dann die Struktur des Komplexes in Lösung mit NMR-Methoden zu untersuchen.

Experimentelles

Zur Synthese von $(\text{NH}_4)_4[\text{Pt}_{12}\text{O}_8(\text{SO}_4)_{12}]$ wurden 0.7 g (2.19 mmol) $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ zusammen mit 2 mL (37.31 mmol) konzentrierter Schwefelsäure in eine Duranglasampulle ($\varnothing = 10$ mm, $l = 100$ mm, Wandstärke 2 mm) überführt. Die abgeschmolzene Ampulle wurde in einem Röhrenofen drei Tage bei 350°C gehalten und anschließend langsam abgekühlt. Aus dem Reaktionsansatz konnten tiefrote, merklich hygroskopische Einkristalle der Titelverbindung sowie gelbe, plättchenförmige Einkristalle von $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ isoliert werden. $(\text{NH}_4)_4[\text{Pt}_{12}\text{O}_8(\text{SO}_4)_{12}]$ ist das Hauptprodukt der Umsetzung (ca. 70 % bezogen auf das eingesetzte Nitrat). Einige der roten Kristalle wurden für die röntgenographischen Untersuchungen in Markröhrchen eingeschmolzen. Von dem besten Exemplar wurde ein Intensitätsdatensatz erstellt.^[8] IR-Spektren der Verbindung wurden an KBr-Presslingen gemessen. Banden in cm^{-1} : 3221 (st), 1402 (m), 1285 (w), 1242 (m), 1172 (st), 1070 (st), 1010 (m), 696 (w), 657 (vw), 614 (w), 576 (m), 504 (st). Die Aufnahme zuverlässiger Raman-Spektren gelang nicht, da sich $(\text{NH}_4)_4[\text{Pt}_{12}\text{O}_8(\text{SO}_4)_{12}]$ im Laserstrahl (Nd:YAG, 1064 nm) merklich zersetzt.

Eingegangen am 13. März 2004 [Z54257]

Stichwörter: Clusterverbindungen · Kristallstrukturen · Metall-Metall-Bindungen · Platin · Sulfate

$a = 1189.7(1)$, $c = 2796.5(5)$ pm, $V_{\text{EZ}} = 3428(1) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 5.345 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -Scan (2° pro Bild) bei $\varphi = 0^\circ$ und 90° (STOE IPDS II), 170 K, 16 198 gemessene und 1845 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.1848$, $R_\sigma = 0.0667$), Absorptionskorrektur numerisch ($\mu = 37.270 \text{ mm}^{-1}$, min/max Transmission = 0.0138/0.0643, Programme X-Red und X-Shape: Fa. STOE, Darmstadt, 1998), Strukturlösung mit Direkten Methoden, Strukturverfeinerung (128 Parameter) nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren an $|F^2|$, ohne Berücksichtigung der H-Atome (Programme SHELXS-86 und SHELXL-97: G. M. Sheldrick, Programme zur Kristallstrukturlösung und -verfeinerung, Göttingen 1986 und 1997), $R1 = 0.0451$, $wR2 = 0.1006$ für 1494 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $R1 = 0.0587$, $wR2 = 0.1081$ für alle Daten, max/min Restelektronendichte = 2.512/−2.844. 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-413807 angefordert werden.

[9] Gitterkonstanten für $\text{K}_4[\text{Pt}_{12}\text{O}_8(\text{SO}_4)_{12}]$: trigonal-rhomboedrisch, $R\bar{3}$, $Z = 3$, $a = 1192.5(1)$, $c = 2789.3(5)$ pm, $V_{\text{EZ}} = 3435.1(1) \text{ \AA}^3$ (M. Pley, M. S. Wickleder, unveröffentlicht).

- [1] G. S. Muraveiskaya, V. S. Orlova, O. N. Evstaf'eva, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1974**, 19, 1030; G. S. Muraveiskaya, G. A. Kukina, V. S. Orlova, O. N. Evstaf'eva, M. A. Porai-Koshits, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1976**, 226, 596.
- [2] D. P. Bancroft, F. A. Cotton, L. R. Falvello, S. Han, W. Schwotzer, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 87, 147; F. A. Cotton, L. R. Falvello, S. Han, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2889; H. L. Conder, F. A. Cotton, L. R. Falvello, S. Han, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1887; A. Zipp, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 84, 47; J. D. Woollins, P. F. Kelly, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, 65, 115; D. M. Roundhill, H. B. Gray, C.-M. Che, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 55; R. El-Mehdawi, F. R. Fronczek, D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1155; R. J. H. Clark, *Chem. Soc. Rev.* **1990**, 19, 107.
- [3] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley, New York, **1982**.
- [4] D. M. Roundhill, *Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes*, Plenum, New York, **1994**.
- [5] M. J. Bucknum, *Chemistry Preprint Server (CPS)*, **2002**, Physchem/0204007.
- [6] M. M. Balakrishnarajan, P. Kroll, M. J. Bucknum, R. Hoffmann, *New J. Chem.* **2004**, 28, 185.
- [7] M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2112; M. S. Wickleder, O. Büchner, *Z. Naturforsch. B* **2001**, 56, 1340; M. S. Wickleder, K. Esser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 911; M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2151.
- [8] Kristallographische Daten für $(\text{NH}_4)_4[\text{Pt}_{12}\text{O}_8(\text{SO}_4)_{12}]$: prismatisch ($0.1 \times 0.1 \times 0.06$ mm), trigonal-rhomboedrisch, $R\bar{3}$, $Z = 3$,