Neubestimmung der Struktur von Kaliumhexacyanoplatinat (IV), $K_2[Pt(CN)_6]$

A Re-investigation of the Crystal Structure of $K_2[Pt(CN)_6]$

JOHANNES WEISS
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforsch. **29b**, 119–120 [1974]; eingegangen am 30. August 1973)

Crystal structure, hexacyano complexes, $K_2[Pt(CN)_6]$

Hexacyano-komplexe mit Metall der Oxydationszahl +4 sind erst seit einigen Jahren von Palladium und Platin bekannt[1-2]. Von beiden Ionen $[Pd(CN)_6]^{2-}$ und $[Pt(CN)_6]^{2-}$, liegen schwingungsspektroskopische Untersuchungen[3], jedoch keine exakte Strukturbestimmung vor. Eine röntgenographische Untersuchung des $K_2[Pt(CN)_6]$[4] ist zu ungenau, um daraus zuverlässige Bindungsabstände abzuleiten. Eine Neubestimmung dieser Struktur schien daher geboten.

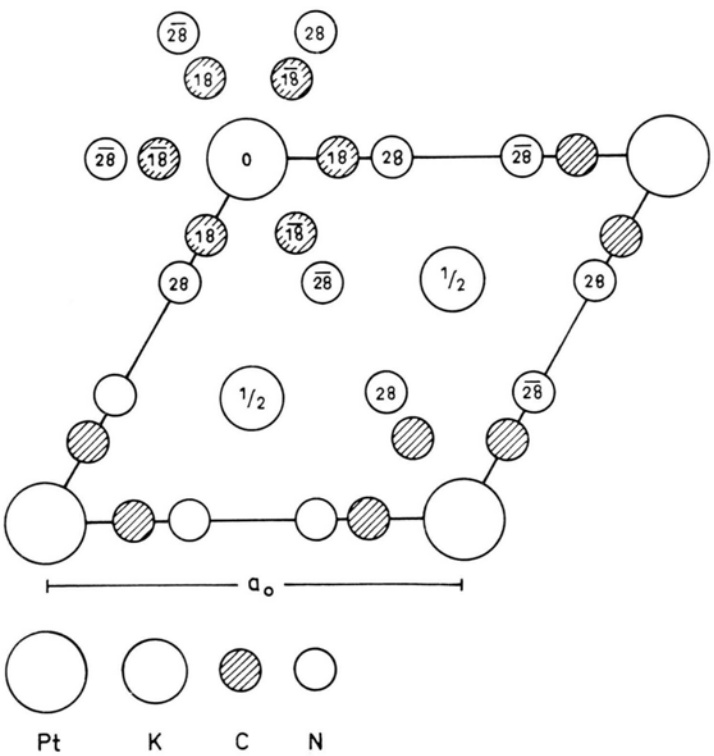
$K_2[Pt(CN)_6]$ kristallisiert trigonal, mit $a = 739{,}3$ (2) pm, $c = 666{,}2$ (2) pm, $Z = 1$. Da am Platin – in Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum[3] – eine oktaedrische Anordnung der Liganden zu erwarten war, kam als Raumgruppe nur D^1_{3d}-$P\bar{3}1m$ in Frage, was sich im Verlaufe der Rechnungen auch bestätigte. Aus Diffraktometermessungen (AED, Siemens) wurden mit MoKα-Strahlung bis zu $2\vartheta = 60°$ in der reziproken Halbkugel insgesamt 1694 Reflexe erhalten, deren Intensitäten in der üblichen Weise korrigiert wurden. Für Absorption wurde keine Korrektur durchgeführt. Der lineare Absorptionskoeffizient μ berechnet sich zu 123 cm^{-1}. Der für die Messungen verwendete Kristall[5] hatte eine sehr unregelmäßige Form. Die größte Ausdehnung (in Richtung der c-Achse, längs der der Kristall montiert war) betrug ca. 0,025 cm, die kleinste ca. 0,006 cm, d.h. die Absorptionseffekte sind nicht zu vernachlässigen. Da aber durch Vermessung des halben reziproken Raumes die Intensitäten der Reflexe *hkl i.a.* 6mal unabhängig voneinander bestimmt wurden, und alle diese Intensitäten für die Strukturbestimmung bzw. Verfeinerung benutzt wurden, war ein gewisser Ausgleich des durch die Absorption verursachten Fehlers zu erwarten.

Da aufgrund der Raumgruppensymmetrie die Lagen von Pt und K gegeben waren, konnte mit den damit bestimmten Vorzeichen direkt eine 3d-Fouriersynthese berechnet werden, aus der die Positionen der leichten Atome, N und C, entnommen werden konnten. Die anschließende Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit isotropen Temperaturfaktoren ergab einen R-Wert von 0,047[6].

Tab. I. Parameter.

		x	y	z	B
Pt	(1a)	0	0	0	2,23 (1)
K	(2d)	$^1/_3$	$^2/_3$	$^1/_2$	3,44 (4)
C	(6k)	0,2201 (1)	0	0,1758	3,34 (10)
N	(6k)	0,3464 (1)	0	0,2762 (1)	4,88 (13)

Abb. 1 zeigt eine Projektion parallel zur c-Achse. Platin ist fast regulär oktaextrisch von 6 Kohlenstoffatomen umgeben. Der Pt-C-Abstand beträgt 200,5 (6) pm. Die C-C-Abstände in einem Oktaeder sind 281,9 (8) pm und 285,2 (8) pm. Die Bindungswinkel am Platin weichen mit 89,33° (18) bzw. 90,67° (18) nur unerheblich vom theoretischen Wert von 90° ab. Der C-N-Abstand beträgt 114,8 (p) pm. Der Winkel am Kohlenstoff wurde zu 179,88° (48) bestimmt, ist also innerhalb der Fehlergrenze gleich 180°.



Die Kaliumatome sind von jeweils 6 Stickstoffatomen in einem Abstand von 284,1 (5) pm angenähert oktaedrisch umgeben. Die Oktaeder sind in Richtung der c-Achse (dreizählige Achse des Oktaeders) etwas gestaucht.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Johannes WEISS, Anorg. Chem. Institut der Universität Heidelberg, *D-6900 Heidelberg*, Im Neuenheimer Feld 7.

Die Rechnungen wurden ausgeführt auf einer Siemens 2002 im astronomischen Recheninstitut der Universität Heidelberg, die Verfeinerung auf einer IBM 360–67 am Deutschen Krebsforschungszentrum in Heidelberg. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte diese Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

[1] J. J. Tscherniajew u. A. W. Barkow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **152**, 882 [1963].
[2] H. Siebert u. A. Siebert, Angew. Chem. **81**, 575 [1969].
[3] H. Siebert u. A. Siebert, Z. Naturforsch. **22b**, 674 [1967]; Z. anorg. allg. Chem. **378**, 160 [1970].
[4] A. Piccinin, Bull. Soc. Roy. Sci. Liège **36**, 476 [1967].
[5] Herrn Dipl. Chem. M. Weise danke ich für die Überlassung der Kristalle.
[6] W. R. Busing, K. O. Martin u. H. A. Levy, ORFLS. Report ORNTL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1962.

Elektronegativitäten der Edelgase und einiger Atomionen*

Electronegativity of Raregases and Some Atom Ions

Oskar E. Polansky
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr

(Z. Naturforsch. **29b**, 120–121 [1974]; eingegangen am 23. August 1973)

Raregases, electronegativity

L. Pauling[1] hat die Elektronegativitäten X aus den Bindungsenergien D_{AB}[kcal] gemäß

$$|X_A - X_B| = 0{,}2083 \cdot \sqrt{D_{AB} - (D_{AA} + D_{BB})/2} \quad (1)$$

bestimmt, wobei $X_F = 4{,}0$ willkürlich festgelegt wurde. Für eine Reihe von Elementen, insbesondere für die Edelgase, liegen keine oder nur unzureichende Daten vor, um ihre Elektronegativitäten (EN) nach Gl. (1) zu ermitteln. Vor einiger Zeit wurde aber ein Zusammenhang zwischen dem Atomradius r, der Schalenkonstanten ϱ und der EN X eines Atoms gefunden[2], welcher die Berechnung der EN auch in diesen Fällen gestattet:

$$r = \varrho + 0{,}055 \cdot (3{,}2 - X)^3 \quad (2)$$

Mit den von V. Goldschmidt[3] angegebenen Atomradien der Edelgase folgen aus Gl. (2) die in Tab. I angeführten EN ($X_{ber.}$). Sie ordnen die Edelgase erwartungsgemäß den Elementen mit geringster EN zu. Als runde Werte (X) bieten sich 0,65 für He bzw. 0,70 für die übrigen Edelgase an. Die mit diesen Werten von X nach Gl. (2) errechneten Atomradien $r(X)$ weichen nur geringfügig (Δr) von den in [3] angegebenen ab.

Tab. I. Atomradien und Elektronegativitäten der Edelgase.

	r [Å]	ϱ [Å]	X_{ber}	X	$r(X)$	Δr	[%]
He	1,22	0,30	0,64	0,65	1,21	— 0,01	— 0,82
Ne	1,60	0,74	0,70	0,7	1,60	0,00	0,00
Ar	1,92	1,02	0,66	0,7	1,88	— 0,04	— 2,08
Kr	1,98	1,14	0,72	0,7	2,00	+ 0,02	+ 1,01
Xe	2,18	1,30	0,68	0,7	2,16	— 0,02	— 0,92

Die Anwendung des gleichen Verfahrens auf Atomionen mit abgeschlossener Edelgasschale (ns^2, np^6) führt zu den in Tab. II zusammengestellten Resultaten: Neben dem Elementsymbol steht in der ersten Zeile der Ionen- bzw. Atomradius[3], darunter fett gedruckt die nach Gl. (2) errechneten EN des Ions und (kursiv) der auf 2 Dezimalen gerundete Slaterexponent der Valenzorbitale; bezüglich des Zusammenhanges zwischen Slaterexponent und EN wird auf [4,6] verwiesen.

Die EN der Atomanionen, die ja durch Auffüllung der Valenzschale des Atoms entstehen, ist auffallend gering; dies wird besonders deutlich beim Fluor ($X_F = 4{,}0$; $X_{F^-} = 1{,}0$). In der Regel ist die EN der doppelt geladenen Atomanionen größer als die der einfach geladenen derselben Periode. Der Anstieg der EN in den einfach und doppelt geladenen Atomkationen, die durch Abgabe der Valenzelektronen des Atoms entstehen, ist im Vergleich hiermit eher als gering anzusehen; Änderungen vergleichbarer Größe treten erst bei den dreifach positiven Atomionen der 3. Gruppe auf, bei denen die EN zwischen 4,3 bis 4,7 beträgt.

Die EN der Atomionen sollte für die Diskussion der Elektronendichte in Komplexen und metallorganischen Verbindungen, sowie der Ionendeformation in Kristallen von einigem Nutzen sein.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. O. E. Polansky, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, *D-4330 Mülheim/Ruhr*, Stiftstr. 34–36.

Tab. II. Radien[3], Elektronegativitäten und Slaterexponenten der Valenzelektronen von Atomen und Ionen mit abgeschlossener Edelgasschale (in dieser Reihenfolge von oben nach unten neben dem chemischen Symbol aufgeführt, r in [Å]).

n	ϱ [Å]	Ladung des Atomions 2−	1−	0	1+	2+	3+
1	0,30		H 1,54 **0,37** *0,70*	He 1,22 **0,64** *1,70*	Li 0,78 **1,14** *2,70*	Be 0,34 **2,30** *3,70*	
2	0,74	O 1,32 **1,01** *1,93*	F 1,33 **0,99** *2,43*	Ne 1,60 **0,70** *2,93*	Na 0,98 **1,56** *3,43*	Mg 0,78 **2,30** *3,93*	Al 0,57 **4,66** *4,43*
3	1,02	S 1,74 **0,84** *1,58*	Cl 1,81 **0,77** *1,92*	Ar 1,92 **0,66** *2,25*	K 1,33 **1,42** *2,58*	Ca 1,06 **2,30** *2,92*	Sc 0,83 **4,71** *3,25*
4	1,14	Se 1,91 **0,79** *1,69*	Br 1,96 **0,74** *1,96*	Kr 1,98 **0,72** *2,23*	Rb 1,49 **1,35** *2,50*	Sr 1,27 **1,87** *2,77*	Y 1,06 **4,33** *3,04*
5	1,30	Te 2,11 **0,75** *1,56*	J 2,20 **0,66** *1,81*	X 2,18 **0,68** *2,07*	Cs 1,65 **1,35** *2,31*	Ba 1,43 **1,87** *2,56*	La 1,22 **4,33** *2,81*

* *Herrn Prof. Dr.* FRIEDRICH HECHT, *Universität Wien zum, 70. Geburtstag gewidmet*

[1] L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3570 [1932].
[2] G. DERFLINGER u. O. E. POLANSKY, Theoret. Chim. Acta **1**, 316 [1963].
[3] V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo I. Matem.-Naturvid. Kl. 1926, zitiert in l.c. 4, 5.
[4] L. PAULING, Nature of Chemical Bond, Cornell Univ. Press, N. Y. 1948.
[5] F. LAVES, Kristallchemie, in J. D'ANS und E. LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, **Bd. 1**, Springer, Berlin 1943.
[6] O. E. POLANSKY u. G. DERFLINGER, Theoret. Chim. Acta **1**, 308 [1963].

Thiazyldifluorid-schwefeloxidifluoridimid und Fluorsulfonyl-schwefeldifluoriddiimid

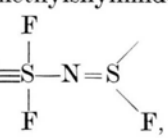
Thiazyldifluoride-sulfuroxidifluorideimide and Fluorsulfuryl-sulfurdifluoridediimide

OSKAR GLEMSER und RAINER HÖFER
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

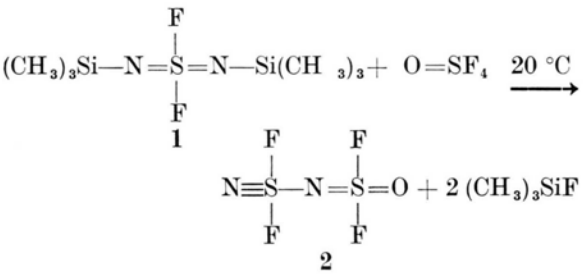
(Z. Naturforsch. **29b**, 121–122 [1974]; eingegangen am 20. Juli 1973)

Derivatives of thiazyltrifluoride, sulfuroxidifluorideimides, sulfurdifluoridediimides

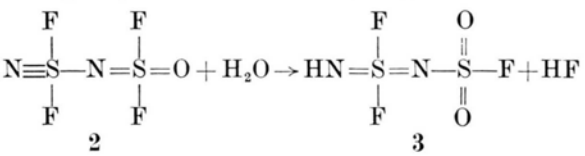
Kürzlich[1] berichteten wir über die Umsetzung von Bis-(N-trimethylsilylimido)schwefeldifluorid[2] (**1**) mit SF_4 zu



der ersten Schwefel-Stickstoff-Verbindung mit einer SN-Einfach-, Doppel- und Dreifachbindung im Molekül. Läßt man **1** mit Schwefeloxitetrafluorid, $O{=}SF_4$, reagieren, so erhält man Thiazyldifluorid-schwefeldioxidifluoridimid (**2**).



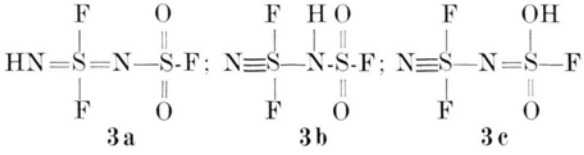
Durch partielle Hydrolyse von **2** konnte Fluorsulfonyl-schwefeldifluoriddiimid in Form seines Tetraphenylarsoniumsalzes abgefangen werden:



Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. O. GLEMSER, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, *D-3400 Göttingen*, Hospitalstr. 8–9.

$$\mathbf{3} + (C_6H_5)_4AsCl \rightarrow [(C_6H_5)_4As]^{\oplus} + [N{\equiv}SF_2{=}N{-}SO_2{-}F]^{\ominus}$$

Von den denkbaren isomeren Strukturen **3a**–**3***n*



3a **3b** **3c**

können **b** und **c** wegen des Fehlens einer N≡S-Absorptionsbande im IR-Spektrum ausgeschlossen werden. Die scharfen, starken Banden bei 1079 und 1361 cm^{-1} sind dann den symmetrischen und asymmetrischen S=N-Valenzschwingungen zuzuordnen.

Charakterisierung

NSF_2-$NS(O)F_2$ ist eine wasserklare, äußerst aggressive Flüssigkeit, die Gummi angreift und mit feuchtem Zellstoff Feuer fängt. In gereinigtem Zustand kann sie jedoch in Glasgefäßen ohne Zersetzung aufbewahrt werden und im abgeschmolzenen Rohr bleibt sie auch bei 140 °C noch stabil.

IR-Spektrum: cm^{-1} (versuchsweise Zuordnung): 1900 w; 1481 st ($\nu_{S\equiv N}$); 1430 sst ν_{as} NSO; 1210 sst ν_s NSO; 1070 w ν_{S-N}; 882 sst, 763 sst, 690 m, 580 m ν_s, ν_{ss} SF; 502 st, 450 w.

Raman-Spektrum: cm^{-1}; 1481 st; 1432 m; 1203 ssw; 1060 ssw; 896 sw; 764 w; 713 m; 692 sst; 618 st; 613 w; 506 m; 465 m; 420 st; 373 m; 327 sst; 291 sst, breit.

^{19}F-NMR-Spektrum: (ext. $CFCl_3$); $\delta_{NS(O)F_2}$ = —46,1 ppm; Triplett;

$\delta_{N\equiv SF_2}$ = —100,5 ppm (breites Signal bei + 20 °C, Triplett bei —40 °C, Koaleszenzpkt.: —25 °C); $^4J_{FF}$ = 8,2 Hz.

$[(C_6H_5)_4As]^+[N=SF_2=N\text{-}SO_2\text{-}F]^-$ ist ein farbloser, kristalliner Festkörper.

IR-Spektrum: cm^{-1} (versuchsweise Zuordnung): außer den Banden des Tetraphenylarsonium-Ions treten folgende Banden auf:

1448 sst ν_{as} SO; 1370 st; 1361 sst ν_{as} SN; 1192 sst ν_s SO; 1079 sst ν_s SN; 820 sw ν_{S-N}; 813 st, 734 sst, 720 st, 708 st (ν_s, ν_{as} SF); 595 st, 542 w; 520 st; 455 st; 352 m; (Deformationsschwingungen).

^{19}F-NMR-Spektrum: (20proz. Lösung in CF_3-COOH, ext. $CFCl_3$);

δ (NSF_2N) = —64 ppm (Dublett);
δ (SO_2F) = —56,5 ppm (Triplett);
$^4J_{FF}$ = 8,2 Hz.

Experimentelles

a. Zur Darstellung von **2** werden in einem 200 ml fassenden V-4A-Stahlautoklaven 28 g (0,11 Mol) **1** gefüllt. In den mit flüssiger Luft gekühlten Autoklaven werden im Hochvakuum 21,3 g (0,17 Mol) OSF_4, dargestellt aus OSF_2 und elementarem Fluor[3] einkondensiert. Nach langsamem Auftauen wird der Autoklav unter Rühren des Inhalts für 24 h bei Raumtemperatur belassen. Anschließend werden bei 50 mm Hg unumgesetztes OSF_4 und entstandenes Trimethylfluorsilan abgezogen. Bei 0,01 Torr wird **2** als Rohprodukt in eine mit Methanol/Trockeneis gekühlte Falle kondensiert. Nach einer fraktionierten Destillation bei Normaldruck erhält man 16 g **2** (ca. 80proz. Ausbeute bezogen auf eingesetztes **1**).

MS: 184 Molekülion (M^+) 100%; 165 NSF_2-$NSOF^+$ 2%; 146 NSF_2-NSO^+ 0,5%; 100 $NSOF_2^+$ 10%; 86 SOF_2^+ 8%; 84 NSF_2^+ 12%; 70 SF_2^+ 40%; 67 SOF^+ 19%; 65 NSF^+ 10%; 64 SO_2^+ 62%; 51 SF^+ 20%; 48 SO^+ 31%; 46 NS^+ 17%.

$F_4N_2OS_2$ (184,1)

Ber.: N 15,22 S 34,10 F 41,43,
Gef.: N 15,2 S 34,2 F 41,5.

Molgew.: 181; 184 (Regnault),

Sdp_{760} 93 °C; Schmp. —31 °C;

b. Zur schonenden Hydrolyse von **2** schüttelt man eine 15proz. ätherische Lösung der Verbindung mit einer 10proz. Lösung von Tetraphenylarsoniumchlorid in Wasser aus. Der entstehende weiße Niederschlag wird gesammelt und aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Das Salz fällt in Form feiner, farbloser Nadeln an.

Ausbeute: quantitativ.

$C_{24}H_{20}N_2S_2O_2AsF_3$ (564)

Ber.: C 51,0 H 3,6 N 5,0 S 11,4 F 10,1 As 13,3.
Gef.: C 50,6 H 3,6 N 5,1 S 11,5 F 10,5 As 13,4.

Schmp.: 154 °C.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Unterstützung.

[1] O. Glemser u. R. Höfer, Angew. Chem. **83**, 890 [1971]; Angew. Chem. intern. Edit. **10**, 815 [1971].
[2] O. Glemser u. J. Wegener, Angew. Chem. **82**, 324 [1970]; Angew. Chem. intern. Edit. **9**, 309 [1970].
[3] F. B. Dudley, G. H. Cady u. J. F. Eggers jr., J. Amer. chem. Soc. **78**, 1553 [1956].