

- JANZON, K., SCHÄFER, H. & WEISS, A. (1965). *Angew. Chem.* **77**, 258–259.
 KLEPP, K. & PARTHÉ, E. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1105–1108.
 KRIPYAKEVICH, P. I. & GLADYSHEVSKII, E. I. (1966). *Sov. Phys. Crystallogr.* **11**, 693–696.

- PRINGLE, G. E. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2326–2328.
 WELLS, A. F. (1977). *Three-Dimensional Nets and Polyhedra*. New York: John Wiley.
 XRAY system (1976). Edited by J. M. STEWART. Tech. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1544–1546

Ammonium-hexahydroxoplatinat(IV) und Strukturverfeinerung für Kalium-hexahydroxoplatinat(IV)

VON GEBHARD BANDEL, CHRISTOPH PLATTE UND MARTIN TRÖMEL

Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 3. Juli 1981; angenommen am 22. Dezember 1981)

Abstract. $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$, rhombohedral, $a = 5.668$ (2) Å, $\alpha = 77.01$ (2)° [trigonal axes: $a = 7.057$ (2), $c = 11.820$ (3) Å], $R\bar{3}$, $Z = 1$, $D_x = 3.259$ (3) Mg m⁻³. Two-circle diffractometer data, least-squares refinement, $R(F) = 0.033$, 316 observed reflections. $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$, rhombohedral, $a = 5.658$ (2) Å, $\alpha = 69.04$ (2)° [trigonal axes: $a = 6.413$ (3), $c = 12.836$ (3) Å], $R\bar{3}$, $Z = 1$, $D_x = 4.109$ (3) Mg m⁻³. Two-circle diffractometer data, least-squares refinement, $R(F) = 0.038$, 275 observed reflections. The structures of the ammonium and potassium salt contain similar arrangements of $\text{Pt}(\text{OH})_6$ octahedra [Pt–O distances of 2.017 (7) and 2.016 (8) Å]. In contrast to the (3 + 3 + 3)-coordination of potassium, the ammonium ion has only three oxygen neighbours [O–N distance = 2.758 (7) Å] due to the formation of hydrogen bonds.

Einleitung. Das Ammoniumsalz der Hydroxoplatin(IV)-säure wurde im Rahmen von Untersuchungen über Platinsäure und Hydroxoplatinate(IV) in Form von Einkristallen dargestellt (Bandel, Platte & Trömel, 1981). Wenige kleine gelbe plättchenförmige Kristalle wurden erhalten, indem eine Lösung von Platinsäure in etwa 20%igem Ammoniak im Exsikkator über KOH eingeeengt wurde. Die Kristalle zerfielen an der Luft rasch unter Ammoniakabspaltung. Sie wurden deshalb zur Untersuchung in Markröhrchen eingeschmolzen. Die röntgenographische Untersuchung zeigte grosse Ähnlichkeit zu $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$, so dass eine eng verwandte Struktur angenommen werden konnte. Da die Strukturdaten von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ (Björling, 1941) gegenüber den anderen

bisher bekannten Hydroxoplatinaten (Trömel & Lupprich, 1975a; Bandel, Müllner & Trömel, 1979) verhältnismässig kurze Platin–Sauerstoff-Abstände ergeben, wurden auch diese Struktur neu verfeinert. Plättchenförmige gelbe Einkristalle von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ wurden durch Einengen einer Lösung von Platinsäure in 2MKOH über Silikagel im Exsikkator erhalten.

Die Gitterkonstanten von $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ wurden aus Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen bestimmt und ebenso wie die von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ nach Zählrohr-Guinier-Aufnahmen [Huber System 600, Cu $K\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 1.54051$ Å, Quarzmonochromator, mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $a = 7.8562$ Å, als externem Standard] verfeinert. Bei rhomboedrischer Indizierung zeigten sich keine Auslöschungen, so dass als Raumgruppen $R\bar{3}$, $R\bar{3}m$ und ihre nichtzentrosymmetrischen Untergruppen $R3$, $R3m$ und $R32$ in Betracht kamen. Reflexintensitäten der rhomboederförmigen Kristalle {Abmessungen in Richtung der a -, b - und c -Achsen bei $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$: 0,090 (5), 0,096 (5) und 0,062 (5) mm; bei $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$: 0,100 (5), 0,140 (5) und 0,180 (5) mm} wurden mit einem automatischen Zweikreisdiffraktometer Huber RHD 402 aufgenommen (Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 0.71069$ Å, ω - 2θ -Abtastung, Abtastbreite in ω 2,4°, in θ 1,2°, Drehung um die rhomboedrische a -Achse). Im Winkelbereich bis $\theta = 30^\circ$ wurden bei $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ 831 Reflexe und bei $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ 608 Reflexe gemessen. Zwischen den symmetrisch äquivalenten Reflexen wurde ohne Absorptionskorrektur gemittelt. Die resultierenden Datensätze umfassten bei $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ 316, bei $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ 275 Reflexe. Die Auswertung erfolgte mit

den Programmen des 'XRAY system' (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972). Dabei wurden Atomformfaktoren nach Cromer & Mann (1968) verwendet. Den Rechnungen wurde die von Björling (1941) für K₂[Pt(OH)₆] angegebene Raumgruppe R $\bar{3}$ zugrundegelegt. Im Fall des Ammoniumplatins wurde das Platinatom mit der Lage 0,0,0 eingegeben; die Lagen der Stickstoff- und Sauerstoffatome wurden einer Differenz-Fouriersynthese entnommen. Die Lagen der Sauerstoffatome sind mit der Raumgruppe R $\bar{3}m$ nicht verträglich. Die anisotrope Kleinste-Quadrate-Rechnung führte auf einen *R*-Wert von 0,033. Bei der Verfeinerung für K₂[Pt(OH)₆] wurde das von Björling (1941) gefundene Modell zugrundegelegt. Hier ergab sich bei der anisotropen Verfeinerung *R* = 0,038.* Rechnungen mit den gleichen Strukturmodellen in der nichtzentrosymmetrischen Untergruppe R $\bar{3}$ erbrachten keine Verbesserungen, sondern zeigten hohe Korrelationseffekte und schlechte Konvergenz für die in R $\bar{3}$ symmetrisch äquivalenten Parameter.

Diskussion. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren sind in Tabelle 1 und 2, Atomabstände in Tabelle 3 und 4 wiedergegeben. Die

* Die Listen der Strukturdaten und die Tabellen der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36615: 6 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für K₂[Pt(OH)₆]

| | Lage | x | y | z | B (Å ²) |
|----|------|------------|------------|------------|---------------------|
| Pt | 1(a) | 0 | 0 | 0 | 0,59 (4) |
| K | 2(c) | 0,2859 (3) | 0,2859 (3) | 0,2859 (3) | 1,6 (1) |
| O | 6(f) | 0,799 (1) | 0,294 (1) | 0,176 (1) | 1,3 (6) |

Tabelle 2. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für (NH₄)₂[Pt(OH)₆]

| | Lage | x | y | z | B (Å ²) |
|----|------|-----------|-----------|-----------|---------------------|
| Pt | 1(a) | 0 | 0 | 0 | 1,29 (2) |
| N | 2(c) | 0,328 (1) | 0,328 (1) | 0,328 (1) | 2,7 (3) |
| O | 6(f) | 0,835 (1) | 0,258 (1) | 0,209 (1) | 1,8 (3) |

Tabelle 3. Atomabstände in K₂[Pt(OH)₆] (Å)

| | | | |
|-------|---------------|--------|---------------|
| Pt—O | 2,016 (8) 6× | O—O' | 2,869 (9) 2× |
| K—O | 2,758 (9) 3× | O—O'' | 2,834 (13) 2× |
| K—O' | 3,015 (10) 3× | O'—O'' | 2,903 (12) 2× |
| K—O'' | 2,888 (7) 3× | | |

Tabelle 4. Atomabstände in (NH₄)₂[Pt(OH)₆] (Å)

| | | | |
|------|--------------|--------|---------------|
| Pt—O | 2,017 (7) 6× | O—O'' | 2,879 (11) 2× |
| N—O | 2,758 (7) 3× | O'—O'' | 2,913 (10) 2× |
| O—O' | 2,825 (9) 2× | | |

Koordination am Platinatom ist in beiden Verbindungen nahezu regulär oktaedrisch. Die Platin-Sauerstoff-Abstände sind mit 2,016 (8) Å für K₂[Pt(OH)₆] und 2,017 (7) Å für (NH₄)₂[Pt(OH)₆] etwa gleich und liegen zwischen den für die Platinsäure (Bandel *et al.*, 1981) und den für andere Hydroxoplatinate gefundenen (Trömel & Lupprich, 1975*a,b*; Bandel *et al.*, 1979). Jedes Sauerstoffatom hat neben den Sauerstoffnachbarn, die dem gleichen Oktaeder angehören, noch zwei weitere, deren Abstände von 2,90 (1) Å für K₂[Pt(OH)₆] bzw. 2,91 (1) Å für (NH₄)₂[Pt(OH)₆] auf schwache Wasserstoffbrücken hindeuten. Auf diese Weise ist jedes Oktaeder mit sechs Nachbargruppen über 12 Brückenbindungen nach allen drei Raumrichtungen verknüpft. Diese Anordnung unterscheidet sich deutlich von den Verhältnissen in Li₂[Pt(OH)₆], Na₂[Pt(OH)₆] und Ca[Pt(OH)₆], wo sich die Pt(OH)₆-Gruppen jeweils 'Fläche gegen Fläche' gegenüberstehen und entlang der trigonalen Achse durch Wasserstoffbrücken zu Ketten verknüpft sind (Trömel & Lupprich, 1975*a,b*; Bandel *et al.*, 1979).

Während sich Ammonium- und Kalium-hydroxoplatinat in der Anordnung der Pt(OH)₆-Gruppen weitgehend gleichen, unterscheiden sich beide Strukturen deutlich in der Koordination am einwertigen Kation. In K₂[Pt(OH)₆] findet sich für Kalium eine (3 + 3 + 3)-Koordination mit K—O-Abständen von 2,76, 2,89, bzw. 3,02 Å. Demgegenüber hat das Ammoniumion in (NH₄)₂[Pt(OH)₆] nur drei Sauerstoffnachbarn im Abstand von 2,76 Å (Fig. 1). Die nächsten Sauerstoffatome finden sich erst im Abstand von 3,14 Å. Demnach bildet das Ammoniumion in dieser Verbindung drei Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten OH⁻-Gruppen aus. Die O—N—O-

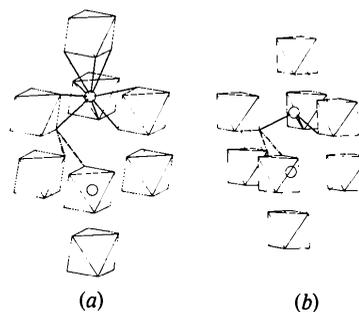


Fig. 1. Zur Koordination von K⁺ bzw. NH₄⁺ (Kreise) in (a) K₂[Pt(OH)₆] bzw. (b) (NH₄)₂[Pt(OH)₆]. Die Koordinationspolyeder um Platin sind schematisch eingezeichnet, die Richtung je zweier Wasserstoffbrücken an einem Sauerstoffatom strichpunktiert.

Winkel, die mit 101,0 (3)° nahe bei dem Tetraederwinkel liegen, sind damit gut verträglich.

(NH₄)₂[Pt(OH)₆] ist strukturell eng verwandt mit (NH₄)₂H₃IO₆, von dem kürzlich eine sehr eingehende Neutronenbeugungsuntersuchung erschienen ist (Tichý, Rüegg & Beneš, 1980). Bei gleicher Raumgruppe und ähnlichen Gitterkonstanten bestehen folgende Unterschiede: Die Wasserstoffbrücken zwischen den Pt(OH)₆-Gruppen sind sehr viel schwächer als die zwischen den H₃IO₆-Gruppen (O—O-Abstände 2,90 Å gegenüber 2,64 Å). Dagegen sind die Brückenbindungen zwischen NH₄⁺ und Pt(OH)₆²⁻ mit N—O-Abständen von 2,76 Å deutlich stärker als die zwischen NH₄⁺ und H₃IO₆²⁻ (2,86 Å).

Wir danken der Fa. Degussa, Hanau, für eine Sachspende, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchung und dem Hochschul-

rechenzentrum der Universität Frankfurt/Main für Rechenzeit an der Univac 1108.

Literatur

- BANDEL, G., MÜLLNER, M. & TRÖMEL, M. (1979). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **453**, 5–8.
 BANDEL, G., PLATTE, C. & TRÖMEL, M. (1981). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **472**, 95–101.
 BJÖRLING, C. O. (1941). *Ark. Kemi Mineral. Geol.* **15B**, 1–6.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
 TICHÝ, K., RÜEGG, A. & BENEŠ, J. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1028–1032.
 TRÖMEL, M. & LUPPRICH, E. (1975a). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **414**, 160–168.
 TRÖMEL, M. & LUPPRICH, E. (1975b). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **414**, 169–175.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1546–1548

Structure de la Variété Ordinaire, Triclinique, de l'Orthovanadate de Cuivre(II), Cu₃(VO₄)₂

PAR JEAN COING-BOYAT

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'USMG,
166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 7 juillet 1981, accepté le 4 janvier 1982)

Abstract. Cu₃(VO₄)₂, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 5.196(4)$, $b = 5.355(1)$, $c = 6.505(4)$ Å, $\alpha = 69.22(3)$, $\beta = 88.69(4)$, $\gamma = 68.08(3)^\circ$, $Z = 1$, $D_x = 4.483$ Mg m⁻³. Determination of the crystal structure with a final R value of 0.033 for 1602 observed reflexions shows this compound to be isotypic with the corresponding phosphate.

Introduction. La plupart des orthovanadates de cations bivalents de petit rayon ionique sont orthorhombiques. Ce type de structure a été décrit par Durif & Bertaut (1959) puis par Fuess, Bertaut, Pauthenet & Durif (1970), dans le cas du sel de nickel: Ni₃(VO₄)₂. Dans le cas du vanadate de cuivre, une forme monoclinique préparée sous pression à haute température (4 GPa, 1173 K) a été décrite par Shannon & Calvo (1972). A la suite d'études déjà anciennes et non publiées (A. Durif) il ressortait que ce sel était triclinique dans des conditions normales de pression.

Le diagramme d'équilibre V₂O₅–CuO établi par Fleury (1966) montre que Cu₃(VO₄)₂ est un sel à fusion

incongruente, se décomposant à 1053 K. La seule méthode de préparation de monocristaux utilisables pour une étude structurale semble être la diffusion à une température légèrement inférieure à 1053 K. Pour ce faire nous avons utilisé un mélange de matières premières très réactives: CuCO₃, Cu(OH)₂ et NH₄VO₃ en proportions stoechiométriques, additionnées de 5% en poids de B₂O₃. Le mélange bien homogénéisé et broyé a été porté progressivement jusqu'à 773 K puis à nouveau finement broyé. La température a alors été progressivement élevée jusqu'à 1028 K puis maintenue durant 22 jours (à $T \pm 4$ K). Après ce traitement un refroidissement lent (12 h environ) amène la préparation à température ambiante.

De l'agrégat cristallin obtenu, nous avons retiré un cristal approximativement de forme cubique (0,25 × 0,28 × 0,31 mm) pour la détermination de la structure.

A l'aide d'un diffractomètre Philips à quatre cercles, PW 1100, fonctionnant à la longueur d'onde de l'argent $K\bar{\alpha}$ (0,5608 Å) monochromatisée par une lame de graphite, 1747 réflexions indépendantes ont été mesurées.