

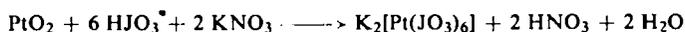
Notiz über Darstellung und Eigenschaften der Alkali-hexajodatoplatinate(IV), $M_2[Pt(JO_3)_6]$

Fridolin Schellhaas* und Roman Frydrych

Freie Universität Berlin, Fachbereich 21 – Chemie –,
D-1000 Berlin 33, Fabeckstr. 34–36

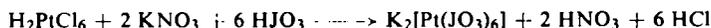
Eingegangen am 4. Juni 1974

Frisch gefälltes Platindioxid-aquat setzt sich beim Kochen mit alkalinitrathaltiger Jodsäurelösung zu schwerlöslichen, kristallinen Produkten der Zusammensetzung $M_2[Pt(JO_3)_6]$ ($M = NH_4, K, Rb, Cs$) um.



Die Verbindungen gehören zur Gruppe der Alkalihexahalogenommetallate(IV), $M_2^I[M^{IV}(XO_3)_6]$ ($M^{IV} = Mn, Ti, Zr, Ge, Sn, Pb^{4-10}$) ($X = Cl, Br, J$), von denen die Chlorato- und Bromatommetallate bisher nicht isoliert werden konnten. Im Gegensatz zu den paramagnetischen Mn^{IV} -Verbindungen sind die Pt^{IV} -Salze diamagnetisch.

Auch die relativ stabile Hexachloroplatinsäure setzt sich bei längerem Kochen mit alkalinitrathaltiger Jodsäurelösung zu den Jodatoplatinaten um:



Chemisches Verhalten

Die gelblichen bis ockerfarbenen Produkte zeigen unter dem Mikroskop Kugelform. Nur gut ausgebildete Individuen sind rhomboederförmig. In Wasser sowie kalter und heißer konzentrierter Salpetersäure sind sie unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure erfolgt erst ab ca. 100°C Auflösung, ohne daß sich die Produkte in der Kälte wieder abscheiden. Mit Salzsäure erfolgt bereits in der Kälte Zersetzung unter Chlorentwicklung. In heißen Alkalilaugen lösen sich die Produkte unter Bildung der Hexahydroxoplatinate auf. Bis 250°C sind die Verbindungen stabil, zwischen 250° und 330° erfolgt die Zersetzung. Ein genauer Zersetzungspunkt ist nicht anzugeben.

Struktur

Die Alkali-hexajodatoplatinate kristallisieren in der Raumgruppe $R\bar{3}$ und sind isomorph mit den Alkali-hexajodatogermanaten^{1, 2)}. Die Gitterkonstanten für die trigonale Aufstellung enthält Tab. I.

1) F. Schellhaas, H. Hartl und R. Frydrych, Acta Crystallogr. Sect. B 28, 2834 (1972).

2) R. Frydrych, F. Schellhaas und Ch. Pflugmacher, Z. Anorg. Allg. Chem. 399, 73 (1973).

3) F. Schellhaas, Diplomarbeit, Freie Univ. Berlin 1970.

4) A. Berg, C. R. Acad. Sci. 128, 673 (1899).

5) P. Ray und S. N. Ray, J. Indian Chem. Soc. 3, 110 (1926).

6) P. R. Ray und H. Saha, Z. Anorg. Allg. Chem. 208, 100 (1932).

7) P. R. Ray und H. Saha, Z. Anorg. Allg. Chem. 217, 376 (1934).

8) M. I. Konarev und A. S. Solovkin, Zh. Obshch. Khim. 24, 1901 (1954) (T. p. 1863) [C. A. 49, 6761 h (1955)].

9) R. Frydrych, Habilitationsschrift, Freie Univ. Berlin 1969.

10) R. Frydrych, Chem. Ber. 100, 1340 (1967).

Tab. 2 mit den Indices, d -Werten und Intensitäten bezieht sich auf die trigonale Aufstellung.

Tab. 1. Gitterkonstanten der Alkali-hexajodatoplatinate(IV)

	$M^I = K$	NH_4	Rb	Cs
a_0 [Å]	11.249 (4)	11.378 (5)	11.416 (7)	11.663 (6)
c_0 [Å]	11.338 (4)	11.405 (5)	11.354 (8)	11.885 (6)

Tab. 2. Indices, d -Werte und Intensitäten der Alkali-hexajodatoplatinate(IV)

h	k	l	$M^I = K$		NH_4		Rb		Cs	
			d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0
1	0	1	7.40	30	7.49	70	—	—	—	—
1	1	0	5.62	25	5.69	12	5.75	100	5.86	80
1	0	2	4.92	35	4.92	55	4.97	40	—	—
2	0	1	4.48	3	4.53	50	4.53	8	—	—
0	0	3	3.77	2	—	—	—	—	—	—
2	0	2	3.70	30	3.73	12	—	—	—	—
2	1	1	3.50	60	3.54	65	3.51	65	3.63	100
3	0	0	3.25	40	3.29	40	3.32	100	3.31	15
1	1	3	3.13	100	3.16	100	3.16	8	3.24	20
2	1	2	3.09	20	—	—	—	—	—	—
2	2	0	2.81	5	—	—	2.87	35	2.96	25
1	0	4	—	—	—	—	2.73	40	2.79	8
3	1	1	2.63	45	2.65	55	—	—	2.74	15
3	0	3	2.46	2	—	—	—	—	2.56	60
2	0	4	2.45	5	—	—	—	—	—	—
3	1	2	2.44	15	2.45	25	2.48	60	—	—
2	2	3	2.26	15	2.28	12	2.28	25	2.35	15
4	0	2	—	—	2.26	16	2.27	3	—	—
1	0	5	—	—	—	—	2.22	8	—	—
3	2	2	2.08	10	2.10	5	—	—	—	—
2	0	5	2.06	3	2.07	8	2.06	3	2.09	40
3	1	4	1.96	8	1.97	5	—	—	—	—
5	0	1	1.92	2	—	—	—	—	—	—
0	0	6	—	—	—	—	—	—	1.97	25
3	3	0	—	—	—	—	1.91	25	—	—
4	1	3	1.85	5	—	—	1.87	3	—	—
3	0	6	1.84	1	—	—	—	—	—	—
4	2	1	1.82	8	1.84	8	—	—	1.87	3
1	1	6	1.79	15	1.80	15	—	—	—	—
3	2	4	—	—	1.77	25	—	—	—	—
4	2	2	1.75	15	—	—	—	—	—	—
3	1	5	1.74	2	—	—	1.75	40	—	—
3	2	5	—	—	1.61	10	—	—	—	—
5	2	0	—	—	1.58	15	—	—	—	—
6	0	0	—	—	—	—	1.65	8	—	—
5	0	5	—	—	1.49	15	—	—	—	—
6	0	3	—	—	—	—	1.51	15	—	—
6	1	1	—	—	—	—	1.50	2	—	—

Magnetisches Verhalten

Mit einer Gouy-Waage wurden die Suszeptibilitäten der Verbindungen bestimmt. Wie alle bisher bekannten Platinkomplexe zeigen die Alkali-hexajodatoplatinate(IV) ein schwach diamagnetisches Verhalten. Die Gramm- bzw. Molsuszeptibilitäten bei 20°C sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3. Suszeptibilitäten der Alkali-hexajodatoplatinate(IV)

	$-10^6 \cdot \chi_g$	$-10^6 \cdot \chi_{mol}$
$K_2[Pt(JO_3)_6]$	0.19	251.3
$(NH_4)_2[Pt(JO_3)_6]$	0.19	243.3
$Rb_2[Pt(JO_3)_6]$	0.12	169.9
$Cs_2[Pt(JO_3)_6]$	0.13	196.3

Experimenteller Teil

4.86 g K_2PtCl_6 wurden in siedendem Wasser gelöst und mit festem NaOH versetzt, bis eine intermediär auftretende Fällung wieder fast vollständig gelöst war. Die noch etwas trübe Lösung wurde nach dem Abkühlen filtriert und anschließend in der Kälte mit Eisessig versetzt (bis pH 5). Der dabei entstandene Niederschlag von Platindioxid-aquat wurde abzentrifugiert und mehrfach mit Wasser gewaschen. Der fast farblose Niederschlag wurde in Wasser suspendiert, mit einer Lösung von 10.6 g HJO_3 und 0.02 mol MNO_3 ($M = K, NH_4, Rb, Cs$) in ca. 300 ml H_2O versetzt und unter Rückfluß gekocht, bis die über dem gebildeten kristallinen Niederschlag stehende Lösung klar war. Die Produkte wurden abgesaugt, mit kaltem Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Analysen der kristallwasserfreien Produkte s. Tab. 4.

Tab. 4. Analysendaten der Alkali-hexajodatoplatinate(IV)

Summenformel (Mol.-Masse)	M	Pt	JO_3
$K_2[Pt(JO_3)_6]$ (1322.8)	Ber. 5.91	14.75	79.34
	Gef. 6.0	14.7	79.2
$(NH_4)_2[Pt(JO_3)_6]$ (1280.6)	Ber. 2.82	15.23	81.95
	Gef. 2.9	15.1	81.9
$Rb_2[Pt(JO_3)_6]$ (1415.5)	Ber. 12.08	13.78	74.14
	Gef. 12.2	13.6	74.1
$Cs_2[Pt(JO_3)_6]$ (1510.4)	Ber. 17.60	12.92	69.48
	Gef. 17.5	13.0	69.4

[217/74]