

BEITRÄGE ZUR FRAGE DER LICHTABSORPTION DES HYDRATIERTEN Pt—IONS

Von J. BALOG

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged

Professor Dr. Árpád Kiss zum 70. Geburtstage gewidmet

(Eingegangen am 15. Dezember 1959)

Es wurde versucht, das hydratierte Pt(IV)-Ion aus $H_2(PtCl_6) \cdot 6H_2O$ mittelst Fällung mit $AgClO_4$ und mit $Hg(ClO_4)_2$, sowie durch Auflösung der Komplexe $K_2[Pt(OH)_6] \cdot xH_2O$ und $H_2(PtCl_6) \cdot 6H_2O$ in Perchlorsäure herzustellen. Zu diesem Zwecke wurden die Absorptionsspektren beider letzteren Verbindungen, die in Perchlorsäure verschiedener Konzentration aufgelöst waren, ausgemessen. Als eine annehmbare Bezugskurve kann das Absorptionsspektrum der in Perchlorsäure der Konzentration 5,972 Mol aufgelösten $H_2(PtCl_6) \cdot 6H_2O$ angesehen werden.

Einleitung

Mehrere Verfasser haben darauf hingewiesen, daß die Kenntnis des Absorptionsspektrums des hydratierten Metallions — als Bezugsspektrums — zur Erklärung der Lichtabsorption der Komplexe des betreffenden Metalls notwendig ist [1, 2]. Zu diesem Zweck haben aber die erwähnten Verfasser die Spektren der Chlorid-Salze ausgemessen. Es treten Schwierigkeiten bei Herstellung des hydratierten Pt-Ions auf, dessen Spektrum als Bezugsspektrum zur Erklärung der zahlreichen Versuchsdaten notwendig ist. In der vorliegenden Arbeit werden die Untersuchungen des Verfassers über die Herstellung des hydratierten Pt-Ions besprochen.

Experimentelles

Im allgemeinen kann die Herstellung des hydratierten Ions bei den Platinmetallen auf zwei Wegen durchgeführt werden:

a) Man löst den Metall in einer Säure oder in Königswasser auf und dann werden mehrfache Kristallisierungen unter Eindampfen in Perchlorsäure durchgeführt, oder

b) eine einfachere Verbindung des Metalls (MeO_n) wird in Perchlorsäure aufgelöst und dann kristallisiert.

Man kann auch versuchen, die koordinierten Ionen eines Komplexes des Metalls mit Wassermolekeln auszutauschen.

Wird das metallische Platin in Königswasser aufgelöst, und die Lösung in Perchlorsäure wiederholt eingedampft, so erhält man einen rötlich braunen Niederschlag. Dieses Produkt ist $Pt_2ClO_7 \cdot nH_2O$, das in Wasser und Äthylalkohol unlösbar ist.

PROST [3] hat PtO_2 -Hydrat in konzentrierter Perchlorsäure aufgelöst und ebenfalls einen rötlich braunen Niederschlag erhalten, dessen Analyse eine Verbindung der Zusammensetzung $Pt_6ClO_9 \cdot 15H_2O$ ausgewiesen hat. Auch dieses Produkt ist in Wasser und Alkohol unlösbar. Die hier erwähnten Verfahren führen also nicht zur Herstellung des hydratierten Pt-Ions.

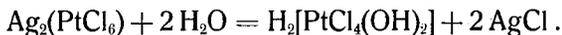
Als Komplex, scheint der leicht zugängliche Stoff $H_2(PtCl_6) \cdot 6H_2O$ ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Herstellung des hydratierten Ions zu sein. Zwei Möglichkeiten könnten auch hier als durchführbar angesehen werden:

- a) Die koordinierten Chloridionen mit Hilfe eines solchen Metalls auszufällen, der imstande ist, sie auch aus der Koordinationszone entfernen,
- b) das Perchlorat-Ion in einer solchen Menge zu verwenden, in der es die koordinierten Ionen aus ihren Stellen hinausdrängen kann.

Das Niederschlagen der Chlorid-Ionen mittelst $AgClO_4$ erfolgt auch bei Erwärmung nicht, weil die folgende Reaktion — analog der Reaktion mit $AgNO_3$ — vor sich geht [4]:



Nach längerer Zeit oder infolge eines Kochens verwandelt sich das Produkt, unter Aufnahme zweier Wassermolekeln:



Es könnte auch versucht werden, die Fällung mit Hilfe von $Hg(ClO_4)_2$ durchzuführen. Man kann aber auf solche Weise die Ionen aus der Koordination ebenfalls nicht entfernen. Das auftretende Reaktionsprodukt ist nämlich $Hg(PtCl_6)$, das — wenn man es stehen läßt — sich in die Verbindungen $PtCl_2$ und $HgCl_2$ umwandelt. Wird das System erwärmt, so scheidet sich metallisches Platin aus.

Es gibt noch eine weitere Möglichkeit, man kann nämlich das Chlorid-Ion aus der Verbindung $H_2(PtCl_6) \cdot 6H_2O$ mit Hilfe von Perchlorsäure verdrängen. Zwecks Untersuchung dieses Verfahrens wurden die Absorptionsspektren dieser Verbindung, in konzentrierter Salzsäure, in Wasser und in Perchlorsäure aufgelöst, ausgemessen. Im letzteren Falle — entsprechend der verwendeten Konzentration — stand die Menge des Perchlorat-Ions zu der des Chlorid-Ions (bezogen auf das Platin) im Verhältnis von sechs zu sechshundert. Ein so großer Überfluß der verwendeten Menge des Perchlorat-Ions scheint zur Entfernung des Chlorid-Ions geeignet zu sein. Die Resultate der diesbezüglichen Versuche sind in Fig. 1 zu sehen, wobei die Kurve 1 das Absorptionsspektrum der in Perchlorsäure der Konzentration von 5,972 Mol kalt aufgelösten Verbindung $H_2(PtCl_6) \cdot 6H_2O$ zeigt. Die Lagen der gefundenen Banden sind mit denen der Banden des Spektrums der Lösung desselben Stoffes in cc. Salzsäure (Fig. 1, Kurve 2) identisch. In beiden Fällen findet man *b*-Banden bei 455 und 365 $m\mu$. Der $\log \epsilon$ -Wert verändert sich bei 455 $m\mu$ von 1,34 auf 1,66. Die Elektronenübersprungsbande des Chloro-

komplexes befindet sich bei $263\text{ m}\mu$; diese Bande ist in dem aufgenommenen Spektrum nach dem Ultravioletten verschoben und in großem Maße breiter geworden. Ähnliches konnte auch bei der Aufnahme des Spektrums der in Wasser gelösten Verbindung $\text{H}_2(\text{PtCl}_6)6\text{H}_2\text{O}$ bezüglich der Lagen der Banden konstatiert werden (Fig. 1, Kurve 3). In diesem Falle trat aber eine kleine Höhenverminderung sowohl der Bande bei $455\text{ m}\mu$ als auch der Elektronenübersprungsbande auf. Nachdem die Verbindung $\text{H}_2(\text{PtCl}_6)6\text{H}_2\text{O}$ in Perchlorsäure der Konzentration von $5,972\text{ Mol}$ gekocht wurde, entstand eine Lösung, deren Absorptionsspektrum sich als eine strukturlose Resonanzkurve erwies.

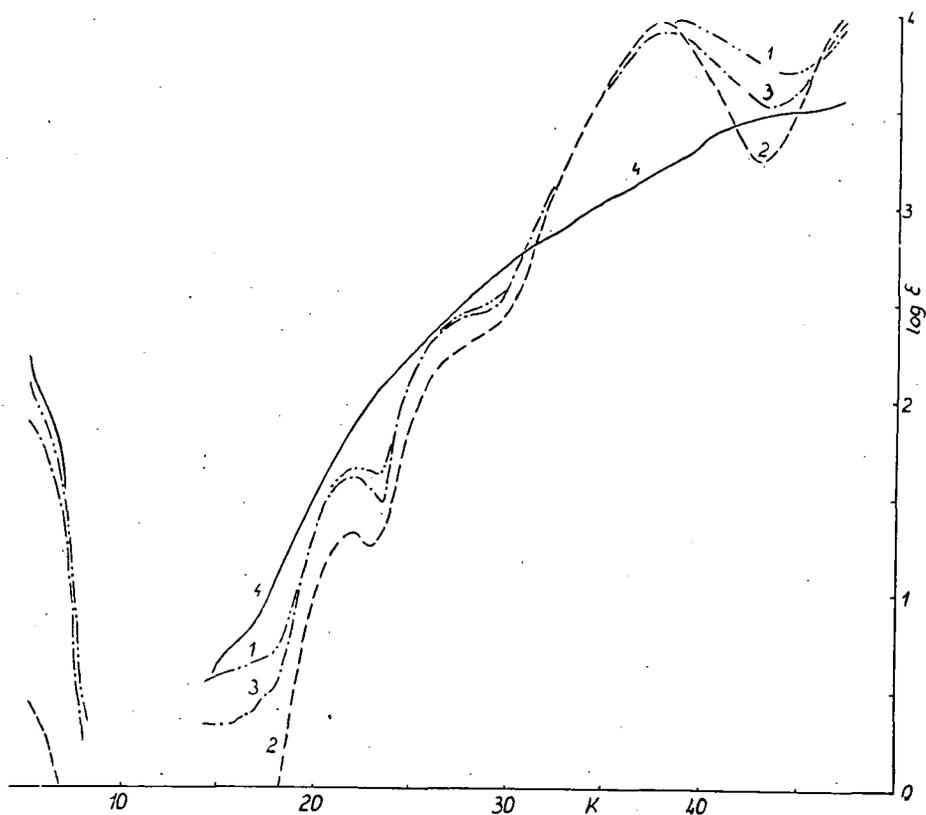


Fig. 1. Kurve 1.: $\text{H}_2(\text{PtCl}_6)6\text{H}_2\text{O}$ in $5,972\text{ m HClO}_4$; Kurve 2.: in $11,14\text{ m HCl}$; Kurve 3.: im Wasser; Kurve 4.: gekocht in $5,972\text{ m HClO}_4$.

Dieses Resonanzspektrum kann wahrscheinlich als eine Folge des Auftretens eines Komplexes betrachtet werden, der Metallionen mit verschiedener Wertigkeit enthält.

Als geeignetes Ausgangsmaterial zur Herstellung hydratisierter Ionen, kann auch die Verbindung $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ angesehen werden. Auf Grund dieser

Überlegung hat der Verfasser das Absorptionsspektrum der erwähnten Verbindung in Wasser und in Perchlorsäure ausgemessen. Im Falle der verwendeten Konzentration stand die Menge der OH-Ionen zu der der Perchlorat-Ionen im Verhältnis von sechs zu sechstausend. Diese Konzentration des Perchlorat-Ions scheint genügend zur Verdrängung der koordinierten Ionen zu sein. Die Versuchsergebnisse sind in Fig. 2 dargestellt. Die Kurve 1 zeigt das Absorptionsspektrum der in Wasser gelösten Verbindung $K_2[Pt(OH)_6] \cdot x H_2O$. Die zwei *b*-Banden sind bei 510 bzw. 390 $m\mu$ zu finden. Außer diesen erhalten wir auch zwei verschmolzene Interkombinationsbanden, deren Echtheit jedoch — mit Rücksicht ihrer Höhe — noch bestreitbar ist. Es tritt eine Bande auch bei 1600 $m\mu$ auf, deren Ursprung auf Grund der jetzigen Versuchsdaten noch nicht erklärt werden kann. Kurve 2 zeigt das Absorptionsspektrum der in kalter Perchlorsäure gelösten Verbindung. Im Sichtbaren und Ultravioletten tritt keine Bande auf, bei 1600 $m\mu$ findet man dagegen eine Bande, deren Ursprung noch ebenfalls ungeklärt ist. Ein beinahe identisches Spektrum erhält man, wenn die Verbindung in siedender Perchlorsäure aufgelöst wird (Fig. 2, Kurve 3). Bei Herstellung der letztgenannten Lösung konnte das Auftreten eines Niederschlages merklicher Menge beobachtet werden.

Die Kurve 4 in Fig. 2 stellt das Absorptionsspektrum von $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ dar, das als ein Bezugsspektrum betrachtet werden kann. In dieser Verbindung sind die Unterschalen im Falle einer kovalenten Bindung, entsprechend der Ausbildung der Molekelbahnen, in Oktaeder-Ordnung gefüllt und sie sind als abgeschlossen zu betrachten. Die Bindung in dem jetzt erwähnten Komplex stellt also im Vergleich zu den Verbindungen $H_2(PtCl_6) \cdot 6 H_2O$ und $K_2[Pt(OH)_6] \cdot x H_2O$ den entgegengesetzten Grenzfall dar.

Theoretisches

Man soll bei den hydratierten Ionen mit d^6 -Elektronen im Falle der Symmetrie O_h aus der Aufspaltung des Grundterms 3D eine *b*-Bande erhalten [5]. In den Spektren der Komplexe $H_2(PtCl_6) \cdot 6 H_2O$ und $K_2[Pt(OH)_6] \cdot x H_2O$, die in Perchlorsäure verschiedener Konzentration gelöst wurden, traten immer mehrere *b*-Banden auf.

Bezüglich des Co(III)-Ions, das ebenfalls eine Elektronenkonfiguration d^6 hat, führte ORGEL [6] Berechnungen durch und konstatierte, daß eine Möglichkeit der Termüberschneidung bei dem hydratierten Ion besteht. So soll der unterste Aufspaltungsunterterm des höher liegenden 1I -Terms unter die Aufspaltungsunterterme des Grundterms 5D des Gations kommen. Dieser Effekt kommt aber nur im Falle eines Kraftfeldes genügender Intensität vor. Wollen wir die Termüberschneidung — als eine Möglichkeit — auch in den höheren Perioden der Übergangselemente (in Ermangelung konkreter Berechnungen auf Grund der Analogie) in Betracht ziehen, so können die auftretenden Banden in den erwähnten Spektren des Pt(IV)-Ions erklärt werden. Somit sollen wir im Falle eines Termes 1I und der Symmetrie O_h zwei *b*-Banden erhalten, und diese Banden erscheinen in der Tat in den Absorptionsspektren. Im Falle des Komplexes $H_2(PtCl_6) \cdot 6 H_2O$ liegen die

b-Banden bei 455 und 360 $m\mu$ und die letztere ist schon inflexionsartig, was auf den Anfang der Ausbildung der Elektronenübersprungsbande hinweist. Bei der Verbindung $K_2[Pt(OH)_6] \cdot xH_2O$ sind schon die *b*-Banden nicht so gut ausgeprägt als bei dem vorigen Komplex, ihre Anwesenheit kann aber bei 510 und 390 $m\mu$ beobachtet werden.

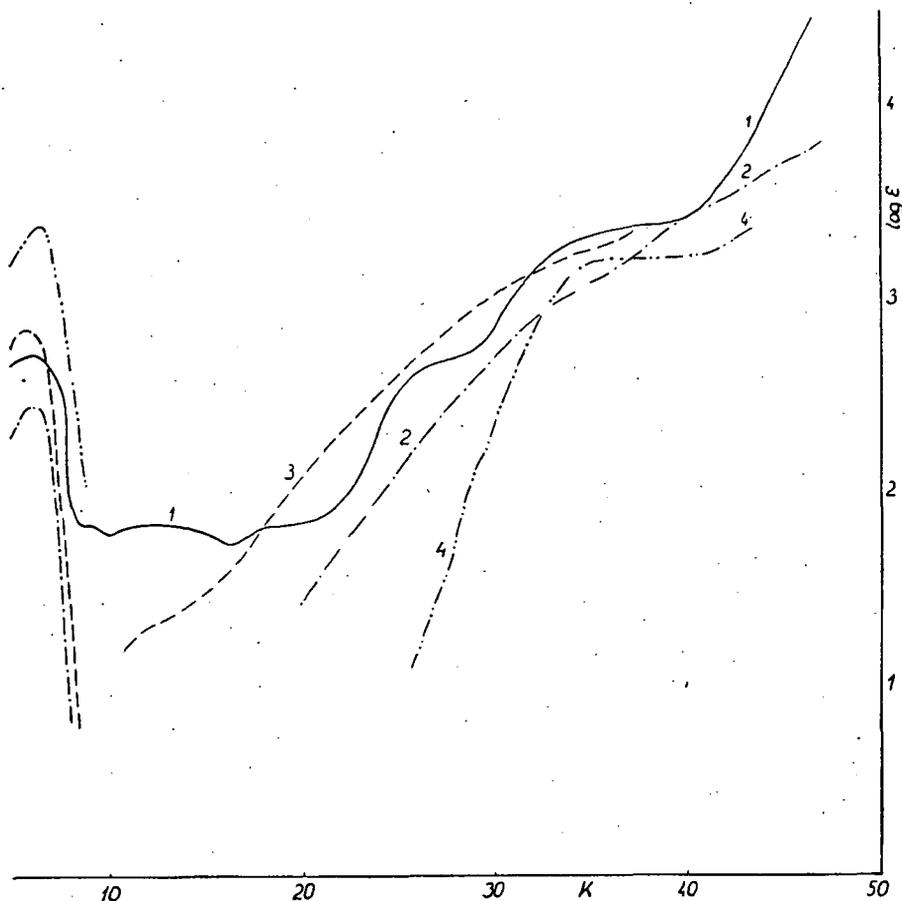


Fig. 2. Kurve 1.: $K_2[Pt(OH)_6] \cdot xH_2O$ im Wasser; Kurve 2.: in 5,972 m $HClO_4$; Kurve 3.: gekocht in 5,972 m $HClO_4$; Kurve 4.: $[Pt(NH_3)_6](SO_4)_2$ im Wasser.

In den Spektren beider Komplexe erhält man bei $\log \epsilon = 3$ auch breite Elektronenübersprungsbanden.

Obwohl die Versuchsergebnisse die Herstellung des hydratisierten Ions von Pt(IV) nicht beweisen, doch kann das in 5,972 molarer Perchlorsäure ausgemessene Spektrum des Komplexes $H_2(PtCl_6) \cdot 6H_2O$ als ein annehmbares Bezugsspektrum angesehen werden.

Bei den Versuchen dieser Arbeit wurde ein fabrikmäßiges Präparat p. a. des Komplexes $H_2(PtCl_6) \cdot 6H_2O$ verwendet; die Verbindung $K_2[Pt(OH)_6] \cdot xH_2O$ wurde nach der Arbeit [7] und die Verbindung $[Pt(NH_3)_6](SO_4)_2$ nach der Methode von GILDENGERSCHEL [8] hergestellt.

Die Messungen wurden mit Hilfe eines Beckmanschen Quarz-Spektralphotometers DU, unter Anwendung von Küvetten der Dicke 10,00, 1,00 und 0,1 cm durchgeführt.

* * *

Ich möchte Herrn Prof. DR. Á. KISS, der meine Arbeit leitete und förderte, meinen besten Dank aussprechen.

Literatur

- [1] Kiss, Á.: A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közleményei **6**, 37 (1955), Acta Chim. Hung. **10**, 39 (1956).
- [2] Balog, J.: A d^6 és d^8 elektronú fémion-komplexek fényelnyeléséről. Inauguraldissertation (1959).
- [3] Prost, E.: Bull. Soc. Chim. **2**, 46, 157 (1886).
- [4] Ostwald, W.: Z. phys. Chem. **3**, 597 (1889).
- [5] Kiss, Á.: A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közleményei **9**, 257 (1957), Acta Chim. Hung. **14**, 141 (1958).
- [6] Orgel, L. E.: J. Chem. Phys. **23**, 1004 (1955).
- [7] Brauer, G.: Handbuch der Präp. Anorg. Chem. Berlin, 1954.
- [8] Gildengerschel, H. I.: J. Prikl. Chimii Tom XXIII. **5**, 487 (1950).