

Klaus Krogmann und Peter Dodel¹⁾

Über die „Isomerie“ der Dioxalatoplatinate

1. Die Salze

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 22. April 1966)

Für die gelbe Form des Kalium-dioxalatoplatinats wird die Zusammensetzung $K_2[Pt(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ mit durchweg zweiwertigem Pt, für die violette die Zusammensetzung $K_{1.6}[Pt(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ mit Pt der mittleren Oxydationszahl +2.4 gefunden. Die gegenseitige Umwandelbarkeit der Salze wird mit Disproportionierungs-, Dissoziations- und Polymerisationsgleichgewichten erklärt.

*Söderbaum*²⁾ berichtete nach einer ausführlichen Untersuchung der Dioxalatoplatinate über eine Isomerie bei diesen Verbindungen, die gelbe und violette Salze bilden.

Als *Werner* nach anderen Erklärungsversuchen fand³⁾, daß die violetten Salze durch vorsichtige Oxydation von Lösungen der gelben Formen entstehen, formulierte er die violetten Salze mit einem geringen Anteil an vierwertigem Platin. Dagegen stellte *Blondel* fest⁴⁾, daß aus saurer Lösung stets sauer reagierende violette, aus alkalischer Lösung dagegen neutrale gelbe Salze kristallisieren, unabhängig von der Farbe der Ausgangssubstanz. Er beschrieb daher die violetten als „saure Salze“.

Dies kann zwar die pH-abhängige Umlagerung erklären, nicht aber die violette Farbe. Umgekehrt macht ein Anteil von Pt^{+4} diese tiefe Farbe verständlich, nicht ohne weiteres aber die Umlagerungsreaktionen.

Kristallstrukturuntersuchungen am gelben⁵⁾ und violetten⁶⁾ Kaliumsalz zeigten, daß im ersteren isolierte planare $[Pt(C_2O_4)_2]^{2-}$ -Komplexe vorhanden sind, und daß im zweiten Fall diese Komplexe geldrollenartig übereinanderliegen. In der violetten Form bilden die Pt-Atome benachbarter Komplexebenen Ketten im Kristall mit Pt—Pt-Abständen von 2.85 Å.

Mit diesen Ergebnissen sind aber die Fragen nach der analytischen Zusammensetzung des violetten Salzes und dem Umwandlungsmechanismus noch nicht geklärt. Diese sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Zusammensetzung des violetten Salzes

Wir benutzten für unsere Untersuchungen die leicht darstellbaren Kaliumsalze. Wie sich zeigte, sind die Verhältnisse bei anderen Kationen ähnlich.

¹⁾ P. Dodel, Dissertat., Techn., Hochschule Stuttgart 1964.

²⁾ H. G. Söderbaum, Bull. Soc. chim. France **45**, 188 (1886).

³⁾ A. Werner, Z. anorg. allg. Chem. **21**, 377 (1899).

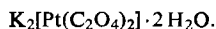
⁴⁾ L. Blondel, Ann. chim. phys. **6**, 127 (1905).

⁵⁾ R. Mattes und K. Krogmann, Z. anorg. allg. Chem. **332**, 247 (1964).

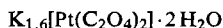
⁶⁾ K. Krogmann, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Die wäßrige Lösung des violetten Salzes enthält sowohl vierwertiges Platin als auch Protonen. Reduktionsmittel (Cu^+ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) und alkalische Reagentien (OH^- , CO_3^{2-}) führen das violette Salz in gelbes über, umgekehrt wandeln Oxydationsmittel (Cl_2 , Br_2 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) und Säuren (HClO_4 , H_2SO_4) das gelbe in das violette Salz um.

Die Analysen ergaben für das gelbe Salz, in Übereinstimmung mit der Kristallstrukturanalyse, die erwartete Formel



Für das violette Salz lassen sich die Analysenergebnisse durch die Zusammensetzung

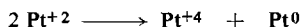


darstellen. Dabei wurden hier $1/5$ des Platins als $\text{Pt}(+4)$ bestimmt, außerdem 0.4 Protonen pro Platin. Eine Addition der Ladungszahlen ergibt einen Überschuß von 0.4 positiven Ladungseinheiten.

Um die Ladungsbilanz auszugleichen, mußte festgestellt werden, welche positiven Ionen „überzählig“ sind.

Auf Grund der Kristallstruktur des violetten Salzes glaubten wir zunächst annehmen zu dürfen, daß im festen Zustand kein vierwertiges Platin zugegen sei. Alle Platinatome erscheinen nämlich gleichwertig, und es sind keine oktaedrisch koordinierten Pt^{+4} -Lagen vorhanden.

Das gefundene Pt^{+4} könnte durch Disproportionierung nach



entstehen. Tatsächlich neigen die Lösungen der Komplexe zur Abscheidung von metallischem Pt.

Durch sorgfältige präparative Arbeit und analytische Kontrolle wurde aber festgestellt, daß abgeschiedenes Pt^0 allein von der Reduktion mit $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ herrührt:



Nachdem die Anwesenheit von Pt^{+4} gesichert war, mußte die Herkunft der Protonen untersucht werden. Aus pH-Messungen an wäßr. Lösungen des recht schwer löslichen Salzes ergibt sich, daß etwa 0.2H^+ pro Pt dissoziiert auftreten.

Für die molare Leitfähigkeit Λ_0 in wäßriger Lösung ergaben sich nach Extrapolation auf unendliche Verdünnung folgende Werte⁷⁾.

Molare Leitfähigkeiten ($1000 \cdot \text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$) bei 0° , extrapoliert auf unendliche Verdünnung⁷⁾

gelbes K-Salz	154
violettes K-Salz	175
gelbes Na-Salz	120
violettes Na-Salz	148
violette Dioxalatoplatinsäure	420

Die violetten Salze zeigen eine höhere Leitfähigkeit als die gelben. Dieser Unterschied ist durch die Anwesenheit von Protonen in der Lösung erklärt, und zwar ergibt die quantitative Auswertung wiederum einen Wert von 0.2H^+ pro Pt⁸⁾.

⁷⁾ Die Messungen wurden bei 0° ausgeführt, um dieselben Bedingungen wie bei Messungen der Gefrierpunktserniedrigung (siehe l. c.⁸⁾) zu haben.

⁸⁾ K. Krogmann und P. Dodel, Chem. Ber. **99**, 3408 (1966), nachstehend.

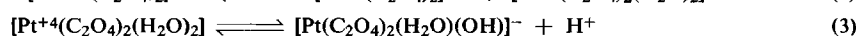
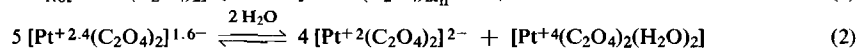
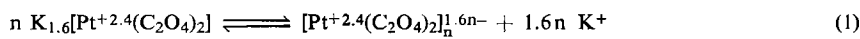
Die Titration mit Kalilauge zeigt zwei Sprünge und ergibt einen Gesamtwert von 0.4 H^+ pro Pt. Offenbar erfolgt die Dissoziation in zwei Stufen, von denen die erste 0.2 H^+ pro Pt liefert. Die zweite Stufe ist so schwach, daß sie nur bei der Titration mit starken Laugen erfaßt wird. Setzt man aber vor der Titration der Lösung einen Überschuß an Kaliumchlorid zu (Ligandenaustausch), so lassen sich keine Protonen mehr titrieren. Bei genügend hoher Konzentration fällt K_2PtCl_6 aus.

Wenn nach dem Ligandenaustausch keine Protonen mehr titrierbar sind, müssen sie von den freigewordenen Liganden aufgenommen worden sein. Das Oxalat-Ion kann hierfür nicht in Frage kommen. Andererseits muß das Pt^{+4} beim Übergang vom Kristall in die Lösung weitere Liganden anlagern, da im Kristall nur planare Komplexe vorliegen. Die erhöhte Ladung scheint dort über die Pt—Pt-Kette verschmiert zu sein, wodurch das Pt eine mittlere Oxydationszahl von $+2.4$ erhält.

Die Auflösung stellen wir uns stufenweise vor. Zunächst tritt Dissoziation in Kalium-Ionen und ein polymeres Anion⁹⁾ ein (1).

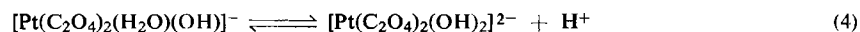
Bei der folgenden Depolymerisation des Anions bilden sich unter Disproportionierung „normale“ Pt^{+2} - und Pt^{+4} -Komplexe. Am Pt^{+4} lagern sich zwei H_2O -Moleküle an (2).

Das am Komplex gebundene Wasser kann nun, wie in anderen Fällen auch, nach (3) ein Proton abspalten.



Dieses ist als stark dissoziiertes Proton verantwortlich für die saure Reaktion der Lösung und für die Leitfähigkeit.

Die Dissoziation eines weiteren Protons vom zweiten H_2O -Liganden ist offenbar sehr schwach; durch starkes Alkali kann es jedoch abgespalten werden.



Setzt man der Lösung des violetten Salzes genügend Chlorid-Ionen zu, so werden alle Liganden gegen Cl^- ausgetauscht. Am Pt^{+4} -Komplex läuft dabei die Reaktion (5) ab.



Das frei gewordene OH^- neutralisiert nun das vorher abdissoziierte Proton und die Lösung reagiert neutral.

Gegenseitige Umwandlungen der beiden Salze

Da nun feststeht, daß von einer echten Isomerie nicht gesprochen werden darf, müssen wir die „reversiblen“ Umlagerungsreaktionen erklären.

Wir betrachten zunächst die Umwandlung von violettem in gelbes Salz, welche entweder durch geeignete Reduktionsmittel oder durch Alkali vonstatten geht.

Wenn der Pt(+4)-Anteil reduziert wird, kann nur noch gelbes Salz auskristallisieren.

⁹⁾ Daß dies nicht nur formal zu denken ist, wird in der folgenden Arbeit begründet.

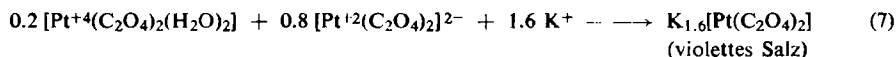
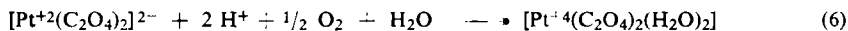
Bei Zusatz von Alkali zu Lösungen des violetten Salzes werden am Komplex des vierwertigen Platins nach den Reaktionen (3) und (4) von den H_2O -Liganden Protonen abgespalten. Dadurch wird das Polymerisationsgleichgewicht auf die Seite isolierter Komplexe verschoben, von denen die mit Pt^{+2} als gelbes Salz auskristallisieren. Das Pt^{+4} bleibt dabei in Lösung, wie Analysen beweisen.

Säuert man das gleiche System, ohne Abtrennung des gelben Salzes, wieder an, so fällt mit dem vorhandenen Pt^{+4} sofort wieder violettes Salz aus. Diese Umwandlung läßt sich beliebig oft wiederholen, wenn man von Verdünnungseffekten absieht.

Bei der Behandlung von reinem gelbem Salz mit Oxydationsmitteln in saurer Lösung wird ein Teil des Platins zum vierwertigen oxydiert; dieses polymerisiert mit überschüssigen Anionen des zweiwertigen Platins, und bei genügend hoher Konzentration fällt das schwerer lösliche violette Salz aus.

Diese Umlagerung geht aber auch ohne Zusatz von Oxydationsmitteln bei Zugabe einiger Tropfen starker Säuren zur konz. Lösung des gelben Salzes vor sich. Mehrere quantitativ verfolgte Reaktionen zeigten, daß dabei zweiwertiges Platin durch Luftsauerstoff oxydiert wird.

Diese ungewöhnliche Luftoxydation eines Pt^{+2} -Komplexes wird begünstigt durch die bei niedrigem pH-Wert vorherrschende Kettenbildung und die Ausfällung des violetten Salzes, wodurch die isolierten Pt^{+4} -Komplexe dem Gleichgewicht entzogen werden:



Diese Reaktion verbraucht Protonen.

Die „Umwandlung“ geht nicht momentan vor sich, vielmehr benötigt die Reaktion, abhängig von Temperatur und Konzentration, eine gewisse Zeit.

Man kann also zwei Arten von Umlagerungen unterscheiden:

Bei der direkten hat man zwei- und vierwertiges Platin bereits nebeneinander vorliegen, in saurer Lösung werden die isolierten Komplexe zu einer Kette polymerisiert, in alkalischer Lösung wird die Kette depolymerisiert.

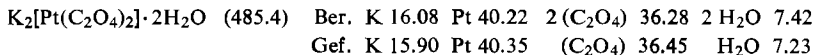
Bei indirekten Umlagerungen wird durch Oxydationsmittel vierwertiges Platin erzeugt, welches sich dann mit zweiwertigen Komplexen zur Kette zusammenlagern kann; durch Reduktionsmittel wird das vierwertige Platin reduziert, so daß keine Polymerisation mehr eintreten kann.

Die Polymerisation selbst haben wir an der besser löslichen freien Säure des Komplexes untersucht, über die in der folgenden Arbeit berichtet wird⁸⁾.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben diese Untersuchungen großzügig gefördert, was wir hier dankbar anmerken.

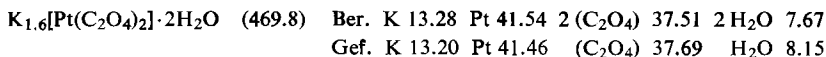
Beschreibung der Versuche

1) $K_2[Pt(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$, „gelbes Salz“, nach Vèzes¹⁰⁾: 10.0 g K_2PtCl_6 (20.6 mMol) werden in einer Lösung von 4.0 g $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (21.7 mMol) in 40 ccm Wasser aufgeschlämmt und bei 60° gerührt. Nach 1 Stde. ist die CO_2 -Entwicklung beendet, Platin als K_2PtCl_4 in Lösung gegangen. Nun werden weitere 9.2 g $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (50.0 mMol) zugegeben und 24 Stdn. bei 60° gerührt. Anfangs wird nach jeweils 2 Stdn. auf 0° abgekühlt und von bereits gebildetem gelbem Salz abfiltriert, später in größeren Zeitabständen. Beim Auftreten eines Platinspiegels ist die Reaktion sofort abzubrechen, da sie sonst quantitativ zum metallischen Platin führt. Aus heißem Wasser gelbe, monokline Nadeln. Ausb. bis zu 9.0 g (90%).



Pt(+4) war nicht nachweisbar, dsgl. in Lösung kein H^+ .

2) $K_{1.6}[Pt(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$, „violette Salz“: 4.85 g (10.0 mMol) $K_2[Pt(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ werden in 50 ccm Wasser bei 70° gelöst und mit 0.98 g (2.0 mMol) K_2PtCl_6 oder mit 40 ccm 0.1 n $K_2Cr_2O_7$ -Lösung oder mit einer 0.004 Val entsprechenden Menge Chlor-Wasser oxydiert. Nach dem Abkühlen wird der voluminöse, schwammige Kristallbrei abfiltriert und aus heißem Wasser umkristallisiert. Lange, sehr dünne, kupferglänzende, wasseranziehende Nadelchen. Ausb. 4.4 g (94%).



Ferner wurden nach den angegebenen Methoden 8.01 % des Platins als Pt(+4) gefunden. In Lösung wurden pro Platin 0.395 H^+ titriert (0.084%).

3) *Analyse auf Gesamtplatin- und Pt(+4)-Gehalt nach Müller und Tänzler*¹¹⁾: Zu 50 ccm einer Lösung, die etwa 20 mg Pt(+4) enthält, wird 1 ccm konz. Salzsäure gegeben und kurz aufgekocht, um den Ligandenaustausch durchzuführen. Dann erfolgt Titration mit etwa 0.02 n CuCl-Lösung in 0.8 n HCl unter Stickstoffatmosphäre bei 90°. Der Endpunkt wird potentiometrisch angezeigt.

Nach der gleichen Methode kann Gesamtplatin bestimmt werden, wenn zuvor alles Platin zu Pt(+4) oxydiert wurde, z. B. mit Ce^{4+} (potentiometrisch) oder Königswasser.

Die Methode wurde gravimetrisch kontrolliert. Da die Potentialeinstellung nicht ganz reversibel verläuft, ist die Cu^+ -Lösung mit $PtCl_6^{2-}$ -Lösung einzustellen, und zwar wegen der begrenzten Titerbeständigkeit vor jeder Analysenserie.

4) *Oxalat-Analysen*: Eine Vorschrift von Willard und Young¹²⁾ für die Titration von Oxalat mit Ce^{4+} wurde für die Bestimmung der Summe ($C_2O_4^{2-} + Pt^{+2}$) abgewandelt: Zur Bestimmung des Oxalatgehaltes müssen von den titrierten Oxydationsäquivalenten die Äquivalente abgezogen werden, die der Menge an Pt^{+2} entsprechen (dies ist die durch Analyse ermittelte Menge Gesamtplatin - Pt^{+4}).

Vor der Titration muß ein Ligandenaustausch durchgeführt werden (siehe Pt(+4)-Analyse), da an Pt^{+4} gebundenes Oxalat von Ce^{4+} nicht oxydiert wird. Die Titration erfolgt unter Zusatz von JCl-Lösung als Katalysator; der Endpunkt wird potentiometrisch angezeigt, wobei nur ein Potentialsprung auftritt.

5) *Kalium-Analysen*: K^+ wurde nach Wittig¹³⁾ durch Fällen in acetatgepufferter Lösung bei 40°, Filtrieren, Trocknen und Auswiegen bestimmt.

¹⁰⁾ M. Vèzes, Bull. Soc. chim. France [3] 19, 873 (1898).

¹¹⁾ E. Müller und K. H. Tänzler, Z. analyt. Chem. 89, 340 (1932).

¹²⁾ H. Willard und F. Young, J. Amer. chem. Soc. 50, 1322 (1928).

¹³⁾ G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert und P. Raff, Liebigs Ann. Chem. 563, 126 (1949).

6) *Wasser-Analysen*: Kristallwasser bestimmte man nach der Karl-Fischer-Methode mit dead-stop-Endpunktsanzeige¹⁴⁾.

7) *Elementaranalyse*: Die Ergebnisse der Oxalat- und Wasserbestimmung sollten durch eine organische Elementaranalyse kontrolliert werden. Diese Methode ist in unserem Fall nur begrenzt anwendbar, da die Oxalato-platinate beim Erhitzen oberhalb 120° verpuffen und eine normale Verbrennung von C und H so nicht möglich ist. Bei langsamer Erwärmung im Bereich von 120° entsprechen die Ergebnisse für CO₂ und H₂O den oben angeführten Werten, sind aber weniger genau reproduzierbar und wurden nicht verwendet.

8) *Protonen-Bestimmung*: Der Protonengehalt des violetten Salzes wurde durch Titration der wäbr. Lösung mit 0.01 *n* NaOH bestimmt, die Änderung des pH-Wertes wurde dabei potentiometrisch verfolgt. 2 Sprünge bei pH 6 und pH 10 entsprechen 0.200 bzw. 0.395 g-Atom H⁺ pro Mol Pt.

9) *Versuch zur Umlagerung des gelben Salzes in violettes durch Luftsauerstoff; zur Frage der Entstehung metallischen Platins*: 3.00 g gelbes Salz (6.18 mMol) wurden bei 100° in 50 ccm Wasser gelöst. Nach Zugabe von 2 ccm 50-proz. Schwefelsäure blieb die Lösung beim Abkühlen unter *Luftzutritt* stehen. Schon in der heißen Lösung fiel allmählich *violettes Salz*, zusammen mit etwas elementarem *Platin*, aus. Die heiße Lösung wurde filtriert, ehe gelbes Salz mitgefallen wäre, das Filtrat erneut erhitzt, usw. Die Filtrationstemperatur konnte schließlich auf 0° herabgesetzt werden, als das gelbe Salz weitgehend „umgewandelt“ war.

Filtrationsrückstand: 1701.0 mg violettes Salz, 80.3 mg elementares Platin (0.41 mMol).

Analysenergebnisse:

	Pt ⁺⁴	C ₂ O ₄ ²⁻
im Rückstand	150.1 mg	675.2 mg
im Filtrat	3.0 mg	369.0 mg
	<hr/>	<hr/>
	153.1 mg	1044.2 mg
Oxalat vorher		1088.3 mg
Differenz		44.1 mg (0.50 mMol)

Die Pt⁺⁴-Menge ist wesentlich größer als die von gebildetem Pt⁰; Pt⁺⁴ kann also nicht durch Disproportionierung von Pt⁺² entstanden sein. Außerdem entspricht die C₂O₄²⁻-Differenz innerhalb der Fehlergrenzen der Pt⁰-Menge, welches daher von C₂O₄²⁻ reduziert worden ist.

¹⁴⁾ E. Eberius, Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung. Monographie 65 zu „Angewandte Chemie“ und „Chemie-Ingenieur-Technik“, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1954.