

Klaus Krogmann und Peter Dodel<sup>1)</sup>

## Über die „Isomerie“ der Dioxalatoplatinate

### 2. Die freien Säuren

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 22. April 1966)



Der violetten Dioxalatoplatinsäure kommt die Formel  $H_{1,6}[Pt(C_2O_4)_2]$  zu. Das Platin besitzt darin die Oxydationszahl +2.4. — Für die blauen, konzentrierten Lösungen dieser Säure kann eine Polymerisation der Anionen nachgewiesen und deren Grad abgeschätzt werden. Man darf Metall-Metall-Bindungen in festem Zustand und in konzentrierten Lösungen annehmen. Elektronenspektren der Lösungen werden angegeben. Die bisher nicht bekannte freie Säure der gelben, nicht partiell oxydierten Dioxalatoplatinate(II) konnte dargestellt werden. Sie wird in festem Zustand und in konzentrierter Lösung vom Luftsauerstoff rasch oxydiert. Ein partiell oxydierter Monooxalato-Komplex wird beschrieben.



Parallel zu den Untersuchungen der Salze der Dioxalatoplatinsäure<sup>2)</sup> interessierte uns die freie Säure, die erstmals von *Söderbaum*<sup>3)</sup> untersucht wurde. Dieser gab ihr die Formel  $H_2Pt(C_2O_4)_2$  und beschrieb eine gleiche „Isomerie“ wie bei den Salzen. Allerdings meinte *Söderbaum*, daß bei den Säuren in fester Substanz nur die violette, kupferglänzende Form isolierbar sei, welche auch in konzentrierter Lösung vorherrsche, während die den gelben Salzen entsprechende Säure nur in verdünnter Lösung existieren sollte.

Wir konnten zeigen<sup>2)</sup>, daß in den violetten Formen der Salze das Platin eine geringfügig höhere Oxydationszahl als +2 besitzt (z. B. +2.4) und erklärten die sogenannte „Isomerie“ durch pH-abhängige Dissoziations- und Polymerisationsgleichgewichte, die im festen Zustand zu Pt—Pt-Bindungen führen<sup>2)</sup>. Die gelben Salze sind dagegen normale planare Komplexe von Pt(+2) ohne Metall-Metall-Wechselwirkung<sup>4)</sup>.

Wir erwarteten vom Studium der freien Dioxalatoplatinsäure wegen ihrer größeren Löslichkeit Meßwerte für die Polymerisationsreaktionen. Außerdem hofften wir, auch die „gelbe Säure“ durch Vermeidung der partiellen Oxydation des Platins durch den Luftsauerstoff isolieren zu können.

Schließlich wurden auch saure Komplexe untersucht, die weniger als zwei Oxalatgruppen pro Platin enthalten.

<sup>1)</sup> P. Dodel, Dissertat., Techn. Hochschule Stuttgart 1964.

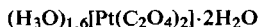
<sup>2)</sup> K. Krogmann und P. Dodel, Chem. Ber. **99**, 3402 (1966), vorstehend.

<sup>3)</sup> H. G. Söderbaum, Bull. Soc. chim. France [2] **45**, 188 (1886).

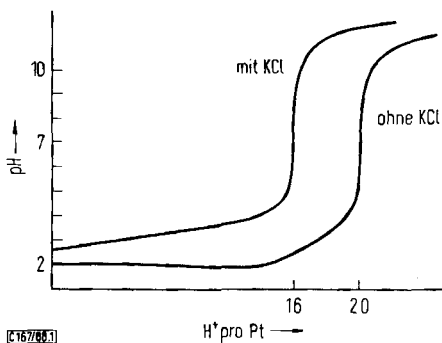
<sup>4)</sup> R. Mattes und K. Krogmann, Z. anorg. allg. Chem. **332**, 247 (1964).

## Die violette Dioxalatoplatinsäure

Bei Raumtemperatur ist die konzentrierte (0.1 molare) Lösung dieser Säure schwarzblau und schon in dünner Schicht ( $> 1$  mm) undurchsichtig. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung rasch und reversibel hellgelb, ebenso beim Erwärmen. Nach den unten beschriebenen Darstellungsmöglichkeiten, die von Pt(+2) und Pt(+4)<sup>5)</sup> ausgehen, erhält man violette, kupferglänzende Produkte mit der übereinstimmenden Zusammensetzung



Diese „violette Säure“ enthält das Platin in der Oxydationsstufe +2.4, in Übereinstimmung mit dem violetten Kaliumsalz<sup>2)</sup>. Die Lösung reagiert stark sauer, mit starken Basen sind 2.0 Protonen pro Platin titrierbar. Dabei ist potentiometrisch eine pH-Stufe bei 1.6 Protonen erkennbar, die nach dem Ligandenaustausch mit KCl allein auftritt (Abbild. 1). Die restlichen 0.4 Protonen sind schwach dissoziierende Protonen ( $\text{p}K \approx 3.5$ ), welche denen entsprechen, die auch bei den violetten Salzen gefunden werden und erst bei Sekundärreaktionen in Lösung entstehen.



Abbild. 1. pH-Titrationskurven der violetten Dioxalatoplatinsäure

Aus der Analogie in Farbe und Oxydationszustand zum violetten Kaliumsalz darf man auch bei dieser Säure im festen Zustand mit Pt—Pt-Bindungen ähnlicher Art rechnen.

Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen der violetten Säure bestätigen diese Ergebnisse (Abbild. 2).

Die Kurve der molaren Leitfähigkeit<sup>6)</sup> läuft, gegen  $\sqrt{c}$  aufgetragen, zunächst auf ein  $\Lambda_0 = 420$  [ $1000 \cdot \text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$ ] zu, was nach den Messungen an den Salzen<sup>2)</sup> einer Protonendissoziation von 1.6  $\text{H}^+$  pro Pt entspricht. Bei extremer Verdünnung steigt die Kurve aber nochmals an, weil nun die „schwachen“ Protonen zu dissoziieren beginnen.

Zum Vergleich wurden noch die Leitfähigkeitskurven von HCl und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingezeichnet; die Werte dafür wurden der Literatur entnommen<sup>7,8)</sup>. Man sieht, daß

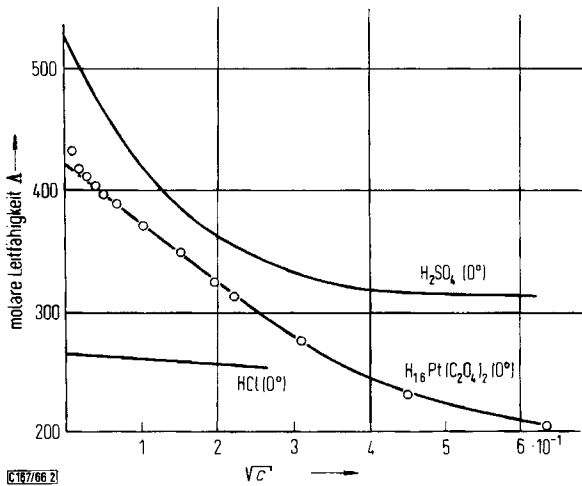
5) H. Wahl, Chem. News **62**, 35 (1895).

6) Für Vergleiche mit Messungen der Gefrierpunktniedrigung bei  $0^\circ$  gemessen.

7) M. Randall und A. Vanselow, J. Amer. chem. Soc. **46**, 2428 (1924).

8) M. Randall und G. Scott, J. Amer. chem. Soc. **49**, 645 (1927).

die Dioxalatoplatinsäure sich nicht wie eine starke Säure verhält, bei der nur zwischenionische Kräfte die Leitfähigkeit beeinflussen, sondern daß auch unvollständige Dissoziation eine Rolle spielt — ähnlich wie bei der Schwefelsäure.



Abbild. 2. Leitfähigkeitskurven wäßr. Lösungen von Schwefelsäure, der violetten Dioxalatoplatinsäure und von Salzsäure

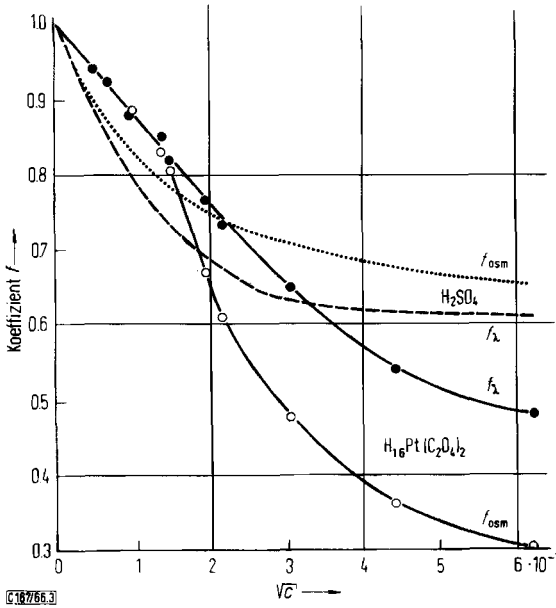
Beide Effekte sind zusammengefaßt in dem Leitfähigkeitskoeffizienten  $f_{\lambda} = \Lambda_c/\Lambda_0$ .

Die Feststellung von Pt—Pt-Bindungen im festen Zustand erlaubte die Vermutung, die ungewöhnliche tiefblaue Farbe der konzentrierten Lösungen mit ähnlichen Wechselwirkungen zu verbinden. Eine derartige Assoziation der Säure zu Polymeren müßte sich durch eine Änderung der Gefrierpunktserniedrigung zu erkennen geben. Weil in verdünnten Lösungen keine tiefe Farbe auftritt, ist hier mit keiner oder nur geringer Assoziation, also „normaler“ Gefrierpunktserniedrigung, zu rechnen.

Die Gefrierpunktserniedrigung wird nun in ähnlicher Weise wie die Leitfähigkeit durch unvollständige Dissoziation und zwischenionische Kräfte beeinflusst. Gewöhnlich wird dies ausgedrückt durch den osmotischen Koeffizienten  $f_{\text{osm}} = \Delta T(\text{beob.})/\Delta T(\text{ber.})$ .

Auf die Leitfähigkeit hat die Polymerisation der Anionen höchstens geringen Einfluß, weil hier die Zahl der verfügbaren Ladungen, unabhängig von der Teilchenzahl, eine Rolle spielt. Die Gefrierpunktserniedrigung dagegen gibt Aufschluß über die Zahl der Teilchen, unabhängig von ihrer Ladung.

Aus dem Vergleich der Leitfähigkeitskoeffizienten mit den osmotischen Koeffizienten sollte man daher Rückschlüsse auf die Polymerisation der Dioxalatoplatinsäure ziehen können. In Abbild. 3 wurden diese Koeffizienten gegen die Wurzel aus der Konzentration aufgetragen.

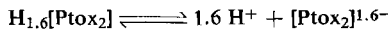


Abbild. 3. Osmotische und Leitfähigkeitskoeffizienten ( $f_{osm}$  und  $f_{\lambda}$ ) von Schwefelsäure und Dioxalatoplatinsäure

Man sieht, daß bei höheren Konzentrationen die Werte für  $f_{osm}$  deutlich niedriger sind als für  $f_{\lambda}$ . Dies läßt sich nur durch Annahme einer Teilchenzahl-Verringerung infolge Polymerisation der Anionen erklären.

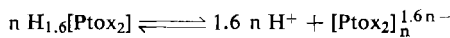
Bei anderen Elektrolyten sind die Verhältnisse eher umgekehrt, wie das Beispiel der Kurve für Schwefelsäure zeigt: hier verläuft die  $f_{osm}$ -Kurve ein wenig oberhalb der  $f_{\lambda}$ -Kurve<sup>9)</sup>.

Man kann nun versuchen, daraus auch quantitativ einen Polymerisationsgrad zu berechnen. Dieser Polymerisationsgrad  $n$  ist definiert als die Zahl der Anionen, die im Mittel in einer Kette polymerisiert sind. Geht man bei der Berechnung der theoretisch zu erwartenden Gefrierpunktserniedrigung davon aus, daß keine Polymerisation, aber vollständige Dissoziation vorliegt, so gilt ( $ox = C_2O_4^{2-}$ ):



Aus einem dissoziierenden Komplex entstehen also 2,6 Teilchen. Damit ergibt sich  $\Delta T_{ber} = 2,6 \cdot E_g \cdot c_{Säure}$  ( $E_g = 1,86$  ist die molare Gefrierpunktserniedrigung für  $H_2O$ ).

Nimmt man jetzt an, daß im Durchschnitt  $n$  Anionen in einer Kette polymerisiert sind, so ändert sich die Dissoziationsgleichung:



<sup>9)</sup> Die Kurven stimmen deshalb nicht genau überein, weil es sich bei der Leitfähigkeitsmessung um kinetische, bei der Gefrierpunktserniedrigung um Gleichgewichtsmessungen handelt.

Die Teilchenzahl ändert sich von  $2.6n$  zu  $(1.6n + 1)$ .

Der Faktor  $(1.6n + 1)/2.6n$  ergibt nun den Beitrag der Polymerisation zu dem gemessenen osmotischen Koeffizienten  $f_{osm}$ :

$$f_{osm} = f'_{osm} \cdot \frac{1.6n + 1}{2.6n}$$

Dabei ist  $f'_{osm}$  der osmotische Koeffizient, der sich ergeben würde, wenn keine Polymerisation vorläge ( $n = 1$ ).

Dieser Koeffizient ist nicht direkt meßbar, man kann aber an seiner Stelle den Leitfähigkeitskoeffizienten  $f_{\lambda}$  einführen:

$$f_{osm} \approx f_{\lambda} \cdot \frac{1.6n + 1}{2.6n}$$

Daraus ergibt sich der Polymerisationsgrad zu

$$n \approx \frac{f_{\lambda}}{2.6 \cdot f_{osm} - 1.6 \cdot f_{\lambda}}$$

Die Werte für  $n$  sind in der Tabelle aufgeführt.

Aus  $f_{osm}$  und  $f_{\lambda}$  erhaltene Polymerisationsgrade  $n$  für Dioxalatoplatinsäure in wäbr. Lösung

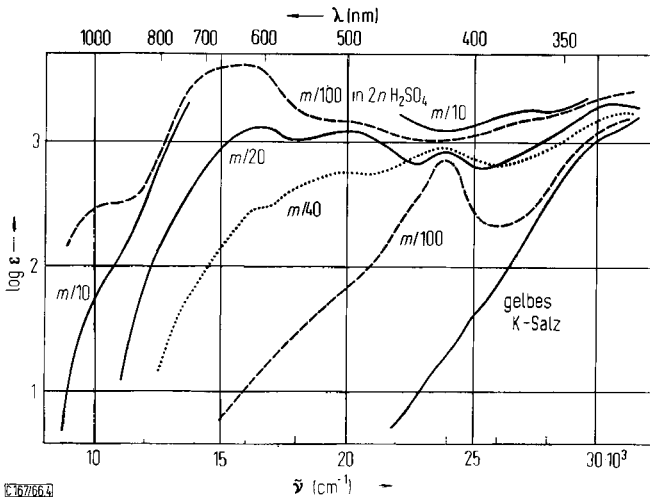
$c$	$f_{osm}$	$f_{\lambda}$	$n$	Farbe der Lösung
0.4	0.3018	0.485	46.0	blau
0.2	0.361	0.545	8.7	blau
0.095	0.484	0.655	3.1	blau
0.0475	0.61	0.74	1.9	violett
0.04	0.67	0.78	1.6	braun
0.02	0.835	0.86	1.1	braun
0.01	0.90	0.88	1.0	orange

Diese Zahlen für  $n$  sind allerdings nur Näherungswerte; einmal wegen der großen Fehlergrenze bei der Bestimmung von  $f_{osm}$ , zum andern wegen der nicht exakten Gleichheit von  $f_{\lambda}$  und  $f'_{osm}$ . Man erhält dadurch nur Minimalwerte für  $n$ , da der empirische Vergleich zeigt, daß  $f'_{osm}$  eher größer ist als  $f_{\lambda}$  (Abbild. 3).

Man sieht aus der Tabelle, daß der Polymerisationsgrad mit der Verdünnung abnimmt und bei 0.01 molarer Lösung schließlich gleich 1 geworden ist, d. h. hier liegen dann monomere Anionen vor.

Diesen Befunden parallel laufen die Änderungen der Lichtabsorption im Sichtbaren und nahen UV (Abbild. 4)<sup>10)</sup>.

<sup>10)</sup> Die Messungen wurden im Laboratorium für organische Chemie der Techn. Hochschule Stuttgart an einem Cary Mod. 14 PN durchgeführt.



Abbild. 4. Elektronenspektren der Dioxalatoplatinsäure bei verschiedenen Konzentrationen

In verdünnten Lösungen der Dioxalatoplatinsäure (und in gleicher Weise bei den violetten Salzen) tritt ein Maximum bei  $24000/\text{cm}$  auf, welches die orange Farbe bedingt. Da es weder in der konzentrierten Lösung der Säure noch in den gelben Salzen erscheint, kann man eine Absorption des isolierten  $\text{Pt}^{+4}$ -Komplexes als Ursache annehmen. In der konzentrierten Säure kann diese Bande nicht beobachtet werden, da hier nur wenig  $\text{Pt}^{+4}$ -Komplex vorhanden ist, und die polymeren Ketten vorherrschen. Im Spektrum des gelben Salzes tritt sie nicht auf, da dieses kein  $\text{Pt}^{+4}$  enthält.

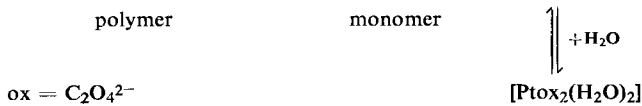
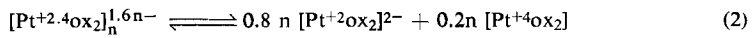
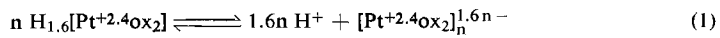
Je größer die Konzentration der Säure wird, desto mehr verschwindet das Maximum bei  $24000/\text{cm}$  und desto stärker tritt zunächst ein Maximum bei  $20000/\text{cm}$  auf, das bei höheren Konzentrationen durch eines bei  $16000$ – $17000/\text{cm}$  an Intensität übertroffen wird. Bei den höchsten Konzentrationen deuten sich weitere Absorptionen bei  $14000$  und  $10000/\text{cm}$  an. Da wir in konzentrierten Lösungen starke Polymerisation annehmen dürfen, müssen diese Absorptionen Elektronenübergängen innerhalb der polymeren Anionen, evtl. der  $\text{Pt}$ – $\text{Pt}$ -Kette selbst, zuzuschreiben sein.

Bei sehr hohen Konzentrationen konnte das Spektrum von  $14000$ – $22000/\text{cm}$  nicht mehr direkt gemessen werden, weil die Extinktion zu hoch wurde. Eine vollständige Absorptionskurve in diesem Gebiet konnte nur bei einer geringeren Konzentration, aber mit Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HClO}_4$  erhalten werden. Die starke Protonenkonzentration verschiebt dabei das Polymerisationsgleichgewicht in Richtung auf hohe  $n$ -Werte, so daß auf diese Weise das Spektrum der hochpolymeren Form in verdünnter Lösung aufgenommen werden kann. Bei konstanter Komplex-Konzentration steigt der Extinktionskoeffizient bei  $16000/\text{cm}$  proportional der  $\text{H}^+$ -Konzentration.

Da keine isobestischen Punkte zu erkennen sind, ist die Polymerisationsreaktion durch viele Gleichgewichte zu beschreiben, die zu verschiedenen Polymerisationsgraden ( $n$ ) führen.

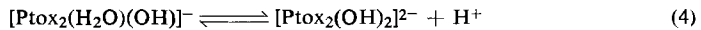
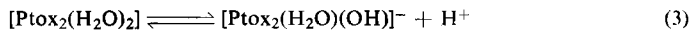
### Zusammenhang zwischen Dissoziation und Polymerisation

Aus den bisher gewonnenen Erkenntnissen kann man für die Polymerisation und Dissoziation folgende Gleichgewichte aufstellen:



Die Reaktion (2) stellt, nach rechts laufend, eine Disproportionierung dar.

Das  $[\text{Pt}^{+4}\text{ox}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kann weiter dissoziieren, wenn der pH-Wert durch Verdünnen der Lösung oder Zusatz von Laugen (Titration) zunimmt:



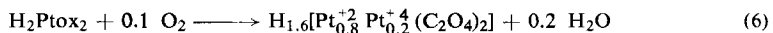
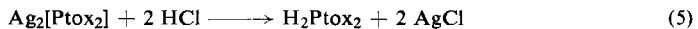
Normalerweise ist diese Dissoziation aber durch die „starken“ 1,6 Protonen zurückgedrängt.

Beim Ansäuern der verdünnten Lösungen werden die Gleichgewichte (3) und (4) nach links verschoben, vom  $[\text{Pt}\text{ox}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  können sich die locker gebundenen  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden abspalten und  $[\text{Pt}^{+4}\text{ox}_2]$  kann sich mit  $[\text{Pt}^{+2}\text{ox}_2]^{2-}$ -Ionen zum polymeren Anion zusammenlagern, wodurch die blaue Farbe der Lösung auftritt.

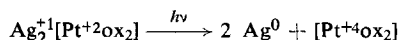
An dieser Stelle soll noch einmal darauf hingewiesen werden, daß der Farbumschlag von Blau nach Gelb beim Verdünnen der Dioxalatoplatinsäure nicht der Umlagerung des violetten Salzes in das gelbe entspricht. In der verdünnten Lösung liegen dieselben Ionen vor wie in der Lösung des violetten Salzes, während das gelbe Salz kein vierwertiges Platin enthält.

### Gelbe Dioxalatoplatinsäure

Die violette Dioxalatoplatinsäure entsteht durch Umsetzung von gelbem Silbersalz mit der berechneten Menge Salzsäure. Es muß also auch bei dieser Reaktion zweiwertiges Platin oxydiert worden sein. Eine quantitative Untersuchung ergab, daß auch hier Luftsauerstoff Oxydationsmittel war. Primär muß dann aber eine „gelbe“ Dioxalatoplatinsäure entstanden sein (5). Diese wird sekundär zu der violetten Säure oxydiert (6).



Die Oxydation wird allerdings nur dann vollständig, wenn man die Lösung längere Zeit an der Luft stehen läßt, oder besser, wenn man Sauerstoff einleitet. Unterläßt man dies, so erhält man Lösungen mit niedrigerer Oxydationszahl als 2,4. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um Gemische der violetten und der gelben Säure. Die Oxydation kann auch noch auf einem anderen Wege erfolgen. Das gelbe Silbersalz zersetzt sich nämlich bei der Belichtung:



Auch hierbei entsteht vierwertiges Platin, das mit  $\text{H}_2\text{PtOx}_2$  die violette Säure ergibt.

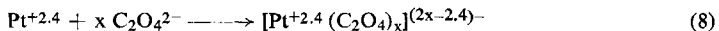
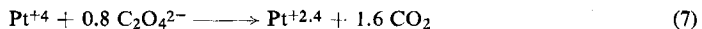
Unter strengem  $\text{O}_2$ - und Licht-Ausschluß gelang es aber, die gelbe Säure über das Silbersalz darzustellen. Die entstandene Lösung hatte nur noch einen schwachen Grüntich; eine sofortige Titration mit  $\text{Cu}^+$  ergab, daß nur 0.6% des Gesamtplatins vierwertig waren, während es bei der violetten Säure 20% sind.

Nach der Gefriertrocknung blieb eine orangegelbe, hygroskopische Verbindung der Formel  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  zurück.

Nachdem diese mehrere Wochen unter Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt worden war, hatte sie sich violett gefärbt. Eine  $\text{Pt}^{+4}$ -Analyse zeigte, daß jetzt 20% des Platins vierwertig waren. Die Oxydation durch Luftsauerstoff erfolgt also auch in festem Zustand. Aus verdünnten Lösungen des gelben Kaliumsalzes läßt sich über einen Ionenaustauscher eine verdünnte Lösung der gelben Säure darstellen. Diese enthält — auch nach dem Einleiten von Luft — kein vierwertiges Platin. Die Oxydation durch Sauerstoff erfolgt also erst bei solchen Konzentrationen, bei denen Polymerisation eintritt, das entstandene  $\text{Pt}^{+4}\text{ox}_2$  also in die Kette eingebaut werden kann.

### Komplexe mit geringerem Oxalatgehalt

Setzt man bei der Darstellung der „violetten Säure“ aus  $\text{PtO}_2 \cdot \text{aq}$  eine geringere Menge Oxalsäure als vorgeschrieben ein, so erhält man Lösungen, die beim Verdünnen nicht mehr gelb werden, sondern eine blaugrüne Farbe annehmen. Da auch in diesen die mittlere Oxydationszahl des Platins + 2.4 ist, lassen sich die Reaktionen (7) und (8)



formulieren, von denen die erste stets die gleiche Oxalatmenge verbraucht, während sich für die zweite Reaktion  $x$  von 1 bis 2 variieren läßt, je nach der eingesetzten Oxalatmenge. Im festen Zustand lassen sich röntgenographisch zwei Phasen unterscheiden, von denen eine bei  $x = 2$  der „violetten Säure“, die andere bei  $x = 1$  einem Komplex der Zusammensetzung  $[\text{Pt}^{+2.4}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_{1.6}(\text{OH})_{0.4}]$  zugeschrieben werden kann. Liegt  $x$  zwischen 1 und 2, so treten die Linien beider Komplexe auf.

Die Lösung der Verbindung mit  $x = 1$  ist, unabhängig von der Konzentration, grünblau und zeigt ein Maximum bei 15000/cm, analog dem bei der „violetten Säure“. Das spricht dafür, daß auch hier Pt—Pt-Ketten vorliegen, die aber beim Verdünnen keine Depolymerisation erleiden. Diese Verhältnisse sollen noch genauer untersucht werden.

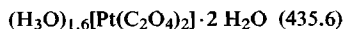
Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben diese Untersuchungen großzügig gefördert, was wir hier dankbar anmerken.



## Beschreibung der Versuche

### 1. $(\text{H}_3\text{O})_{1.6}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , „violette Säure“

a) 4.85 g gelbes  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10.0 mMol) werden in 100 ccm Wasser gelöst. Durch Zugabe von 4.00 g  $\text{AgNO}_3$  (23.5 mMol) in 30 ccm Wasser wird das gelbe  $\text{Ag}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  ausgefällt. Man filtriert ab oder zentrifugiert und wäscht mit etwa 5 ccm Wasser. Anschließend wird der Niederschlag mit 0.02 Mol  $\text{HCl}$  (10.0 ccm 2 n  $\text{HCl}$ , oder entsprechendes Volumen bei abweichendem Titer) unter Rühren umgesetzt.  $\text{AgCl}$  wird abfiltriert oder zentrifugiert. Durch die bereits blaue Lösung wird 5 Min. *Luft* geleitet. Nun kann die Lösung entwässert werden, am schonendsten durch Gefriertrocknung i. Hochvak., da sonst ein Teil der Verbindung zerfällt und metallisches Platin abgeschieden wird. Violette, kupferglänzende, hygroskopische Nadeln, die beim Erhitzen auf  $100^\circ$  verpuffen. Ausb. 4.2 g (96%), wenn kein Zerfall zu Platin auftritt.



Ber.  $\text{Pt}^{+2}$  35.66  $\text{Pt}^{+4}$  8.92  $2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  40.23  $3.6\text{H}_2\text{O}$  14.82  $\text{H}^+$  0.37

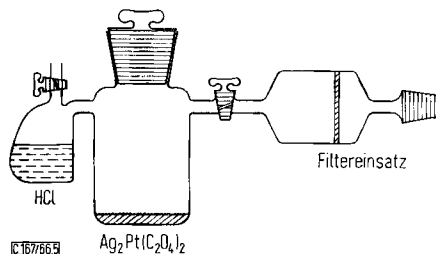
Gef.  $\text{Pt}^{+2}$  35.52  $\text{Pt}^{+4}$  8.97  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  40.50  $\text{H}_2\text{O}$  14.65  $\text{H}^+$  0.365<sup>11)</sup>

b) 4.5 g „gelbe Säure“  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (etwa 0.10 Mol, je nach Wassergehalt) (Darstellung siehe unten) werden in 50 ccm Wasser gelöst. Nachdem durch die Lösung 5 Min. *Luft* geleitet wurde, wird sie eingefroren und i. Hochvak. das Wasser abgezogen (siehe a)). Ausb. 100%, bez. auf Pt.

c) Man schlämmt 9.70 g  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  (20.0 mMol) in einer Lösung von 56.0 g  $\text{KOH}$  (1.00 Mol) in 60 ccm Wasser auf, kocht, bis die Lösung klar ist (etwa 10 Min.), verdünnt auf 100 ccm, gießt nach dem Erkalten langsam unter Rühren in eine Lösung von 90 g Eisessig (1.50 Mol  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) in 2 l Wasser und läßt das weiße  $\text{PtO}_2 \cdot \text{aq}$  mindestens 12 Stdn. absitzen. Nach Dekantieren und Zentrifugieren des Niederschlags wird mehrmals mit 0.5-proz. Essigsäure gewaschen. Die dekantierte Lösung und das Waschwasser werden auf Pt geprüft, das gegebenenfalls quantitativ bestimmt wird.

7.05 g  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (56.0 mMol) oder gegebenenfalls eine um den Platinverlust korrigierte Menge werden mit 50 ccm Wasser zum  $\text{PtO}_2 \cdot \text{aq}$  gegeben und bei  $60^\circ$  gerührt<sup>5)</sup>. Wenn die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung nach etwa 2 Stdn. zum Stillstand gekommen ist (bei volumetrischer Kontrolle: 32.0 mMol  $\text{CO}_2$ ), kann die nun schwarzblaue Lösung wie bei 1a) eingefroren und i. Hochvak. entwässert werden. Ausb. 7.9 g (90%), oft verringert durch Pt-Abscheidung.

2.  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , „gelbe Säure“, wird nach 1a) über  $\text{Ag}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  dargestellt. Nur muß dieses bei dunklem Rotlicht gewonnen werden, um eine photochemische



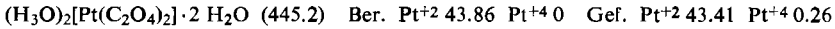
Abbild. 5. Apparatur zur Darstellung der gelben Dioxalatoplatinsäure

<sup>11)</sup> Nach Ligandenaustausch mit  $\text{Cl}^-$ -Ionen.

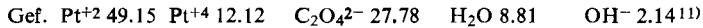
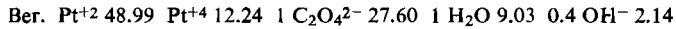
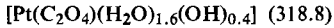
Zerfallsreaktion zu verhindern. Die folgende Umsetzung mit Salzsäure muß unter Sauerstoffausschluß erfolgen, damit keine Oxydation auftritt. Wir verwendeten die in Abbild. 5 gezeigte Apparatur.

Nachdem die Reaktionskomponenten eingefüllt sind, wird die Luft durch Reinstickstoff verdrängt. Dann wird die Salzsäure zum  $\text{Ag}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  gekippt und einige Min. gerührt, anschließend ohne Luftzutritt filtriert und die Lösung der Gefriertrocknung unterworfen. Orangegelbe bis braune Kristallmasse, die sich an der Luft rasch dunkel färbt und Wasser aufnimmt. Ausb. 4.3 g (96%), bei gleichem Ansatz wie unter 1a).

Von der „gelben Säure“ wurden nur der  $\text{Pt}^{+4}$ -Gehalt und der Gesamtplatingehalt bestimmt. Wegen der quantitativen Überführung in die „violette Säure“ ist die Zusammensetzung hinreichend gesichert.



3.  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_{1.6}(\text{OH})_{0.4}]$  gewinnt man nach 1c), aber nur 4.55 g *Oxalsäure-dihydrat* (36.0 mMol) werden eingesetzt. Schwarzblaue Blättchen, die beim Erhitzen auf  $100^\circ$  verpuffen. Ausb. 5.7 g (89%).



4. *Leitfähigkeitsmessungen*: Alle Messungen wurden bei  $0.0^\circ$  durchgeführt, um Vergleiche mit der Gefrierpunktserniedrigung möglich zu machen. Die Meßzelle wurde mit 0.01 *m* KCl-Lösung geeicht ( $\kappa = 0.7760 \cdot 10^{-3} [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]^{12}$ ), die Eigenleitfähigkeit unseres Wassers ( $\kappa = 0.12 \cdot 10^{-6} [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$ ) berücksichtigt.

Gelbes Salz,  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

$10^3 \cdot c$ [Mol/l]	5.000	2.500	1.250	0.625	0.460	0.230
$\Lambda_c$ [ $1000 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$ ]	134	137	141	145	146	150
$\Lambda_0 = 154$ [ $1000 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$ ]						

Mit dem Literaturwert der Ionenleitfähigkeit für  $\text{K}^+$  bei  $0^\circ$  ( $\lambda_0(\text{K}^+) = 40.3^{12}$ ) ergibt sich die molare Leitfähigkeit für das Anion

$$\lambda_0([\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}) = 73.4$$

Damit wieder lassen sich für das violette Salz und die violette Säure die Beiträge der Protonen zur Leitfähigkeit berechnen ( $\lambda_0(\text{H}^+) = 225.0$  bei  $0^\circ$ ).

Violettes Salz,  $\text{K}_{1.6}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

$10^3 \cdot c$ [Mol/l]	2.000	1.000	0.500	0.250	0.125	0.200	0.100
$\Lambda_c$ [ $1000 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$ ]	140	150	157	162.5	167	164	167
$\Lambda_0 = 175$ [ $1000 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$ ]							

Dioxalatoplatin(+2.4)-säure,  $(\text{H}_3\text{O})_{1.6}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

$10^3 \cdot c$ [Mol/l]	400.00	200.00	95.00	47.50	23.75	40.00	20.00	10.00
$\Lambda_c$ [ $1000 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$ ]	204	230	275	312	347	328	362	370
$10^3 \cdot c$ [Mol/l]	5.00	2.50	1.25	0.675	0.338	0.068	0.034	
$\Lambda_c$ [ $1000 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$ ]	388	396	404	410	415	420	437	
$\Lambda_0 = 420$ [ $1000 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$ ]								

(Ohne Berücksichtigung der letzten Dissoziationsstufen, siehe Abbild. 2.)

<sup>12)</sup> Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie usw. (Landolt-Börnstein), 6. Aufl., Bd. II/7, S. 87 f., Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960.

5. *Messung der Gefrierpunktserniedrigung an Lösungen von  $(H_3O)_{1.6}[Pt(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ :* Die Lösungen für die Leitfähigkeitsmessungen wurden auch hier verwendet, soweit noch ein sicherer Effekt meßbar war.

$10^3 \cdot c$ [Mol/l]	400.0	200.0	95.0	47.5	23.75	40.0	20.0	10.0
$T$ [°C]	0.580	0.347	0.220	0.140	0.093	0.128	0.080	0.043

6. *Analysenmethoden:* Die Analysen wurden ähnlich wie in der vorangegangenen Arbeit<sup>2)</sup> ausgeführt.

Bei der  $Pt^{+4}$ -Bestimmung mit  $CuCl$ -Lösung kann bei den Säuren in konzentrierter Lösung der Endpunkt am Umschlag der Farbe von Blau nach Gelb erkannt werden. Durch Zusatz von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure wird der Umschlag empfindlicher. Die Bestimmung des Kristallwassers konnte hier nicht nach Karl Fischer erfolgen, da störende Nebenreaktionen auftraten. Die Substanz zersetzt sich beim Trocknen, ehe alles  $H_2O$  abgegeben ist, weshalb auch kein Glühverlust bestimmt werden kann. Der Wassergehalt wurde daher aus der Differenz der Analysen zu 100% berechnet.

[167/66]