

Beitrag zur Kenntnis der Pt(II)-Verbindungen mit Acetoxim

Von

R. Ripan, G. Kiss-Imreh und Z. Székely

Aus dem Chemischen Institut
der Akademie der Sozialistischen Republik Rumänien, Cluj

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Mai 1969)

Es wurde die thermische Zersetzung der *cis*- und *trans*-Isomeren des $[\text{PtAox}_2\text{Cl}_2]$ sowie des $[\text{PtAox}_3\text{Cl}]\text{Cl}$ mit Hilfe der *TG*- und *TD*-Kurven im Falle des reinen Komplexes sowie im Falle einer Mischung mit Al_2O_3 (1 : 3) geklärt. Die *trans*-Form ist stabiler als die *cis*-Form, die Zersetzung wird durch Al_2O_3 nicht beeinflusst. $[\text{PtAox}_3\text{Cl}]\text{Cl}$ wird infolge der Erhitzung in die stabilere *trans*-Form $[\text{PtAox}_2\text{Cl}_2]$ umgewandelt und verhält sich auch weiterhin wie diese.

A Contribution to the Study of the Compounds of Pt(II) with Acetoxime

The thermal decomposition of *cis*- and *trans*- $[\text{PtAox}_2\text{Cl}_2]$ and of $[\text{PtAox}_3\text{Cl}]\text{Cl}$ was studied by means of *TGA* and *TDA* on pure substances as well as on mixtures with Al_2O_3 (1 : 3). The *trans* form is more stable than the *cis* form, the presence of Al_2O_3 has no influence on its decomposition. The $[\text{PtAox}_3\text{Cl}]\text{Cl}$ is transformed by heating into the more stable *trans*-isomer and its further behaviour is identical with that of the *trans* isomer.

Die Komplexverbindungen des Pt(II) mit Acetoxim (mit zwei oder drei Molekülen Acetoxim) sind bekannt, seit *Babaeva* und Mitarb.¹ diese Substanzen in kristalliner Form erhielten. Im Falle der Diacetoximate kennt man zwei geometrisch isomere Verbindungstypen mit der allgemeinen Formel $[\text{PtCl}_2\text{Aox}_2]$ [worin *Aox* $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{C}=\text{NOH}$ bedeutet]. Die Verbindung mit drei Molekülen Acetoxim hat die Formel $[\text{PtAox}_3\text{Cl}]\text{Cl}$.

¹ A. B. *Babaeva*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **74**, 255 (1950); **89**, 293 (1953); Izv. sekt. plat. SSSR **28**, 202 (1954); **29**, 45 (1955).

Die Untersuchung der obenerwähnten Verbindungen zeitigte interessante Ergebnisse, von denen wir hier über ihr thermisches Verhalten berichten.

Auswertung der Ergebnisse

Die Verbindungen dieses Typs haben kovalenten Charakter, was mit Hilfe der IR-Spektren bewiesen werden kann. Vergleicht man die IR-Spektren der freien Liganden mit denen der beiden Isomeren, kann man eine Verschiebung des für die >C=N -Bindungen charakteristischen Absorptionsmaximums gegen kleinere Frequenzen feststellen (Tab. 1).

Tabelle 1

Frequenzen cm^{-1}	Acetoxim	<i>trans</i> [PtAox ₂ Cl ₂]	<i>cis</i> [PtAox ₂ Cl ₂]	[PtAox ₃ Cl]Cl
$\nu\text{C=N}$	1682 cm^{-1}	1678 cm^{-1}	1668 cm^{-1}	1670—1690 cm^{-1}

Der ziemlich kleine Wert dieser Verschiebung zeigt ferner, daß diese Verbindungen wenig stabil sind. Es sei bemerkt, daß die Verschiebung im Falle der beiden Isomeren wider alle Erwartung für die *cis*-Form größer ist als für die *trans*-Form, obwohl die *trans*-Form stabiler ist als die *cis*-Form.

Vergleicht man die IR-Spektren der beiden Isomeren, so stellt man fest, daß das der *trans*-Form einfacher ist als das der *cis*-Form, in welchem einige Linien aufgespalten sind (1080 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 1440 cm^{-1}). Dies entspricht der Tatsache, daß bei der *trans*-Form die Symmetrie größer ist.

Im Falle des [PtAox₃Cl]Cl wird das Absorptionsband des $\nu\text{C=N}$ aufgespalten und wird breiter, weshalb die Verschiebung gegenüber dem Spektrum des freien Liganden nicht festgestellt werden kann.

Im allgemeinen sind die Komplexe des Pt(II) mit aliphatischen Monoximen ziemlich unbeständig, es war also zu erwarten, daß auch die Acetoximate unbeständig sind, d. h., daß sie sich bei ziemlich niederen Temperaturen zersetzen.

Zur Charakterisierung des thermischen Verhaltens wurde die thermogravimetrische (*TG*) und thermodifferentielle (*TD*) Analyse der drei Verbindungen durchgeführt. Die Messungen der thermogravimetrischen Analyse wurden mit den reinen Verbindungen (Abb. 1, 2, 3 a), sowie mit einer Mischung im Verhältnis 1 : 3 mit Al₂O₃ durchgeführt (Abb. 1, 2, 3 b), die thermodifferentiellen Messungen nur mit der Mischung (Abb. 1, 2, 3 c).

Um das thermische Verhalten dieser Verbindungen zu klären und ggf. die Substanzen zu identifizieren, die den Zersetzungsstufen entsprechen, wurde auch das thermische Verhalten der Komponenten studiert.

Acetoxim schmilzt bei 70° C mit einem endothermen Effekt und verdampft dann. PtCl_2 in Gegenwart von Luft zersetzt sich in einem endo-

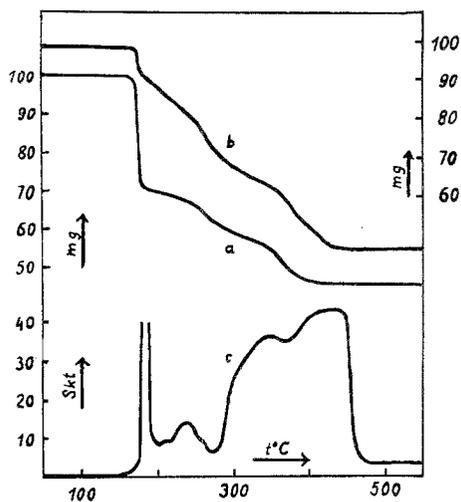


Abb. 1. Thermogramme des *cis*-[PtAcOx₂Cl₂]

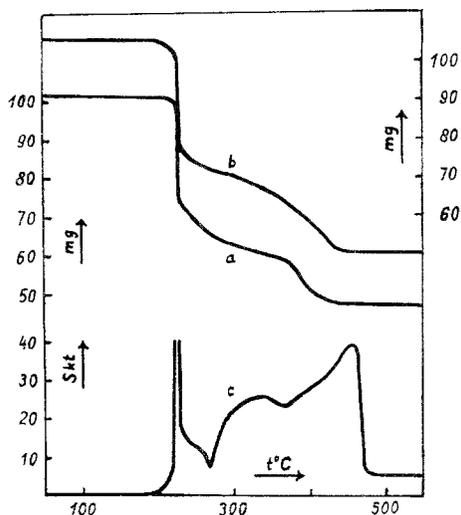


Abb. 2. Thermogramme des *trans*-[PtAcOx₂Cl₂]

thermen Prozeß zwischen 450 und 470° C und verliert beide Chloratome zugleich. Diese Zersetzung wird von Al_2O_3 nicht beeinflusst (Abb. 4).

Aus dem Vergleich der Thermogramme (TG, TD) von *cis*- und *trans*-[PtAcOx₂Cl₂] (Abb. 1 und 2), kann man folgende Schlußfolgerung ziehen.

Die *TG*-Kurve im Falle des *cis*-Isomeren ohne Zusatz von Al_2O_3 zeigt einen Gewichtsverlust zwischen $165\text{--}175^\circ\text{C}$ (28,40%), der durch einen starken exothermen Effekt auf der *TD*-Kurve gekennzeichnet ist. Die Analyse der durch die Zersetzung gebildeten Stoffe ergibt, daß 10,15% Cl, 6,40% C und 2,11% N entweichen, also nicht nur der organische Ligand, sondern teilweise auch das Chlor. Nach dieser plötzlichen exothermen Zersetzung zersetzt

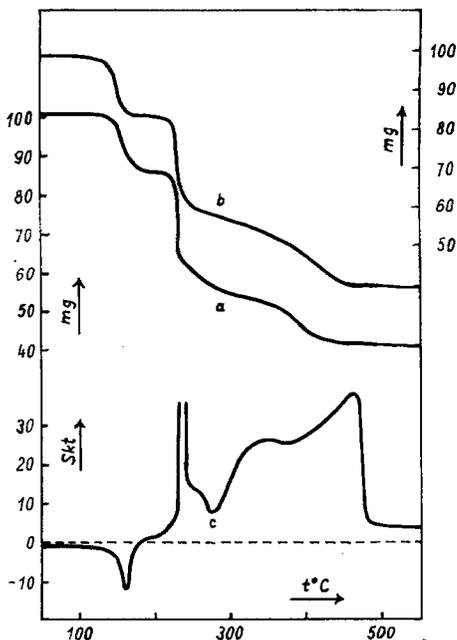


Abb. 3

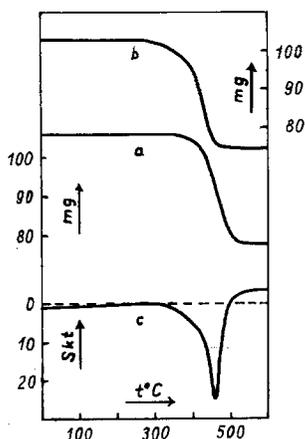


Abb. 4

Abb. 3. Thermogramme des $[\text{PtAox}_3\text{Cl}]\text{Cl}$; a) *TG*-Kurve des reinen Komplexes; b) *TG*-Kurve der Mischung mit Al_2O_3 (im Verhältnis 1 : 3); c) *TD*-Kurve der Mischung mit Al_2O_3 (im Verhältnis 1 : 3)

Abb. 4. Thermogramme des PtCl_2 ; a) *TG*-Kurve: reines PtCl_2 ; b) *TG*-Kurve: Mischung von PtCl_2 mit Al_2O_3 (1 : 3); c) *TD*-Kurve: Mischung von PtCl_2 mit Al_2O_3 (1 : 3)

sich seinerseits das entstandene Zersetzungsprodukt in zwei Stufen, die ziemlich gut erkennbar sind, rasch bei 260 bzw. 365°C . Die nach Erhitzen auf 330°C zurückgebliebene Verbindung enthält noch 8,57% C, 2,90% N und 3,96% Cl. Die totale Zersetzung wird bei 450°C erreicht und es bildet sich metallisches Platin.

Der Charakter der thermischen Effekte bei 260 bzw. 365°C , die die Zersetzung begleiten, kann nicht ohne weiteres aus der *TD*-Kurve festgestellt werden, da sich die Verbrennung des durch die Zersetzung gebildeten Kohlenstoffes den Zersetzungseffekten überlagert und so nur exotherme Effekte entstehen.

Die Gegenwart von Al_2O_3 (1 : 3) ändert den Zersetzungsverlauf des *cis*-Isomeren $[\text{PtAox}_2\text{Cl}_2]$; es funktioniert als Inhibitor. Die Zersetzung ist langsamer und nicht so ausgeprägt in allen drei Stufen. Dieser Effekt ist besonders bei der Stufe 160—170° C feststellbar.

Zur Identifizierung der Zersetzungsprodukte wurden die IR-Spektren der bis 170, 240, 300 und 350° C erhaltenen Produkte verglichen. Es geht daraus hervor, daß nach der plötzlichen Zersetzung bei 160—170 bzw. 200—240° C noch immer — aber mit kleinerer Intensität — im Spektrum die spezifischen Frequenzmaxima des Komplexes, das heißt, die von $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ (>C=N-) und die von 1400 bis 1500 cm^{-1} $[(\text{CH}_3)_2\text{C=}]$ auftreten. Im Falle des Produkts, das bei 300 und 350° C erhalten wird, tritt das charakteristische Spektrum nicht mehr auf.

Aus der *TG*-Kurve der *trans*-Form geht hervor, daß diese Form stabiler ist. Die plötzliche Zersetzung tritt erst bei 220—230° C ein, wobei 9,72% Cl, 7,11% C und 2,28% N entweichen; nachher folgt eine Zersetzung in einer Stufe. Die exothermen Effekte, die die Zersetzung begleiten, sind analog denen im Falle der *cis*-Form. Die Gegenwart des Al_2O_3 hat im Falle der *trans*-Form einen geringen Einfluß auf den Zersetzungs Vorgang.

Das IR-Spektrum des Produkts bei 240° C zeigt noch mit geringer Intensität die charakteristischen Frequenzmaxima des nichtzersetzten Komplexes, während das bis auf 300° C erhitzte Produkt keine Absorptionsbanden im Bereiche 500—3600 cm^{-1} besitzt.

Das Pt-triacetoximat $[\text{PtAox}_3\text{Cl}]\text{Cl}$ verliert, wie aus dem Thermogramm hervorgeht, ein Molekül Acetoxim zwischen 125—170° C durch einen kleinen endothermen Effekt und geht in die stabilere *trans*-Form über. Das IR-Spektrum des durch Zersetzung bei 125—170° C erhaltenen Produkts bestätigt die mit Hilfe der *TG*-Kurve festgestellten Zersetzung und ist identisch mit dem der *trans*-Form.

Experimenteller Teil

Die entsprechenden Verbindungen wurden aus K_2PtCl_4 (p. a.) und Acetoxim nach *Cernaev*² dargestellt. Der Chlorgehalt wurde gravimetrisch als AgCl , der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt durch bekannte Mikromethoden bestimmt.

Die IR-Spektren wurden mit KBr-Preßlingen und auch in Nujol mit einem Zeiss UR-10 Spektrophotometer aufgenommen.

Die *TG*-Kurven wurden mit Hilfe einer Thermowaage (Empfindlichkeit $\pm 0,3\text{ mg}$) aufgenommen. Die Heizungsgeschwindigkeit betrug 5—7°/Min. Die *TD*-Kurven wurden mit einem Pt-PtRh-Thermometer erhalten. Um Vergleiche zu ziehen, wurde stets mit der gleichen Einwaage gearbeitet (0,1 g).

² I. I. *Cernaev*, Sintez kompleksnih soedinenii. Moskva (1964), p. 58, 59, 76.