

Spektroskopische Untersuchung von Tetramminzink- und Tetrammincadmium-tetrachloroplatinat(II)

Von

Enrique J. Baran

Catedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentinien

(Eingegangen am 16. Juli 1970)

Die Festkörperelektronenspektren sowie die Infrarotspektren (im Bereich $4000\text{--}100\text{ cm}^{-1}$) der Verbindungen $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$ und $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$ werden gemessen und kurz besprochen.

Spectroscopic Investigation of Tetramminzinc and Tetrammincadmium Tetrachloroplatinates (II)

The reflectance-electronic and IR-spectra of solid $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$ and $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$ are measured and briefly discussed.

Obwohl $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$ und $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$ schon seit langer Zeit bekannt sind (vgl. z. B.¹) wurden sie bis heute noch nicht näher untersucht. Als Teil unserer Untersuchungen verschiedener Amminmetallkomplexe haben wir jetzt auch diese beiden Komplexverbindungen hergestellt und spektroskopisch untersucht.

I. Elektronenspektren

Da beide Salze in Wasser und anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich sind, haben wir die Elektronenspektren der Festkörper (Reflexionsspektren) aufgenommen und untersucht. Zum Vergleich haben wir auch das Spektrum einer wäßrigen K_2PtCl_4 -Lösung sowie das K_2PtCl_4 -Festkörperspektrum gemessen. Die Ergebnisse sind aus Tab. 1 zu entnehmen.

Die Ergebnisse in Lösung stimmen gut mit denjenigen überein, welche schon früher andere Autoren erhalten haben^{2, 3}. Die Spektren der Fest-

¹ *Gmelins* Handbuch der anorganischen Chemie; Syst. Nr. 68, Platin, Teil C, S. 294 und 298 (1940).

² *J. Chatt, G. A. Gamlen und L. E. Orgel, J. chem. Soc.* **1958**, 486.

³ *C. K. Jørgensen*, „Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes“, Pergamon Press 1962.

Tabelle 1. Elektronenspektren einiger Tetrachloroplatinate(II)

Verbindung	Bandenlage (m μ)						
PtCl ₄ ²⁻ -Lösung	~ 550	467	387	328	~ 265	228	216
[Cd(NH ₃) ₄]PtCl ₄	—	~ 480	390	~ 325	280	245	—
[Zn(NH ₃) ₄]PtCl ₄	—	~ 480	395	320	~ 270	237	—
K ₂ PtCl ₄	—	~ 490	390	345	~ 270	240	—

körper sind erwartungsgemäß, und wie es oft bei Reflexionsspektren vorkommt, nicht so gut ausgeprägt und definiert wie die Absorptionsspektren in Lösung; die Banden sind breiter und die Schulter öfters nur ganz schwach angedeutet.

Die Spektren der Festkörper stimmen aber im wesentlichen gut überein. Alle beobachteten Banden sind Übergängen im PtCl₄²⁻-Ion zuzuschreiben (vgl. ²), da [Cd(NH₃)₄]²⁺ und [Zn(NH₃)₄]²⁺ keine Banden im sichtbaren und nahen UV aufweisen⁴.

II. IR-Spektren

Sowohl die Schwingungen von PtCl₄²⁻ wie auch diejenigen der zwei Tetramminmetall-Kationen sind im wesentlichen gut bekannt^{5, 6}. Vor kurzem haben wir auch über die mögliche Lage der Cd—N- und Zn—N-Schwingungen, über welche noch wenig bekannt ist, berichtet⁷, und auch die noch nicht ganz sichere Zuordnung der beiden IR-aktiven Deformationsschwingungen des PtCl₄²⁻-Ions wurde kürzlich durch IR- und Raman-Messungen an Einkristallen definitiv geklärt⁸.

Aus Tab. 2 sind die Ergebnisse unserer IR-Messungen im Bereich zwischen 4000 und 400 cm⁻¹ zu entnehmen. Alle beobachteten Banden liegen im Erwartungsbereich. Interessant ist, daß die $\delta_s(\text{NH}_3)$ -Schwingung bei beiden Verbindungen deutlich aufspaltet; ähnliche Aufspaltungen haben wir auch bei anderen Amminmetallkomplexen beobachtet⁷. Die $\delta_{as}(\text{NH}_3)$ -Schwingung spaltet dagegen nur beim Cd-Salz auf.

Wie erwartet, liegt die $\rho(\text{NH}_3)$ („rocking“-)Schwingung des Zn-Salzes bei höherer Frequenz als die entsprechende Schwingung beim Cd-Salz; beide Werte liegen aber bedeutend niedriger als diejenigen, die bei den analogen Salzen von Oxoanionen gemessen wurden⁷.

⁴ A. B. P. Lever, „Inorganic Electronic Spectroscopy“, Elsevier 1968.

⁵ H. Siebert, „Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie“, Springer. 1966.

⁶ K. Nakamoto, „Infrared spectra of inorganic and coordination Compounds“, J. Wiley 1963.

⁷ A. Müller, I. Bösch und E. J. Baran, Z. anorg. allgem. Chem., im Druck.

⁸ D. M. Adams und D. C. Newton, J. Chem. Soc. 1969 A, 2998.

Tabelle 2. Infrarotspektren im Bereich zwischen 4000 und 400 cm^{-1}

$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$	Zuordnung
~ 3330	~ 3300	$\nu(\text{NH}_3)$
~ 3310	~ 3280	
~ 3280	~ 3220	
~ 3235		
1599 st	1607 st	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
1582 st		
1193 st	1263 st	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
1170 sst	1273 sst	
625 sst	687 sst	$\rho(\text{NH}_3)$
459 ss	—	?
—	430(?) ss	$\nu(\text{Zn—N})$

sbr = sehr breit, nicht gut definiert; sst = sehr stark; st = stark; ss = sehr schwach.

Die Metall—Stickstoff-Valenzschwingungen konnten leider nicht eindeutig festgelegt werden. Beim $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$ ist bei 430 cm^{-1} eine sehr schwache Bande zu sehen, die möglicherweise dieser Schwingung zuzuschreiben ist; beim Cd-Salz ist eine sehr schwache Bande bei 390 cm^{-1} zu beobachten, die dann wahrscheinlich auch der Cd—N-Valenzschwingung zuzuordnen wäre. Die Verhältnisse erscheinen durchaus verständlich, da beim $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$ die $\nu(\text{Zn—N})$ bei 435 und die $\nu(\text{Cd—N})$ beim $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$ bei 380 cm^{-1} gefunden wurden. Bei den entsprechenden Perrhenaten liegt⁷ die $\nu(\text{Zn—N})$ bei 425 und die $\nu(\text{Cd—N})$ bei 375 cm^{-1} .

Im Bereich unter 400 cm^{-1} sind die Schwingungen der PtCl_4^{2-} -Gruppe sowie die $\delta(M—N)$ zu erwarten. Für K_2PtCl_4 wurden vier Banden bei 325, 193, 175 und 106 cm^{-1} gemessen, die wie folgt zugeordnet wurden⁹: die erste bei 325 cm^{-1} ist die asymmetrische Pt—Cl (E_u)-Valenzschwingung; die Banden bei 193 und 175 sind zwei Deformationsschwingungen, die erste ist die ebene („in plane“) (E_u)- und die andere ist die nicht ebene („out of plane“) (A_{2u})-Schwingung (vgl. auch⁸); die vierte Bande wurde einer Gitterschwingung zugeschrieben.

Unsere Ergebnisse in diesem Bereich sind aus Tab. 3 zu entnehmen. Die nicht ebene Deformationsschwingung ist in beiden Verbindungen nur ganz schwach zu erkennen. Die $\delta(M—N)$ -Schwingungen, die ziemlich schwach sein dürften, fallen höchst wahrscheinlich mit PtCl_4^{2-} -Banden zusammen. Sie sollten nämlich beim Cd-Salz im Bereich 160—180 cm^{-1} und beim Zn-Salz bei ungef. 190 cm^{-1} auftreten^{7, 10}.

⁹ A. Sabatini, L. Sacconi und V. Scchettino, Inorg. Chem. **3**, 1775 (1964).

¹⁰ I. Bösch, Staatsexamenarbeit, Göttingen 1970.

Tabelle 3. Infrarotspektren im Bereich zwischen 400 und 100 cm^{-1}

$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$	Zuordnung
390 (?) ss	—	$\nu(\text{Cd}-\text{N})$
320 sst	328 sst	$\nu_{\text{as}}(\text{Pt}-\text{Cl})$
200 sst	194 sst	$\delta-\text{PtCl}_4$ „in plane“
165 (?) ss	172 (?) ss	$\delta-\text{PtCl}_4$ „out of plane“
	140	
120 ss	122 ss	Gitterschw. (?)

ss = sehr stark; ss = sehr schwach.

Experimenteller Teil

Herstellung der Substanzen: Aus Hexachloroplatinsäure wurde zuerst K_2PtCl_6 hergestellt¹¹ und dieses mittels Hydrazinsulfat zu K_2PtCl_4 reduziert¹². Das so erhaltene Kaliumsalz wurde mit verd. ammoniakal. $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ - und $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Lösungen versetzt, wobei das $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$ als ziegelrotes bzw. das $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$ als rotgelbes Pulver ausfällt. Die durch eine G4-Fritte filtrierten mikrokristallinen Pulver wurden mit Äthanol und Äther gewaschen und getrocknet. $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$ erwies sich als bedeutend weniger stabil als die entsprechende Zn-Verbindung. Die Reinheit der Substanzen wurde analytisch geprüft; Pt wurde mit Thiophenol gefällt¹³, Stickstoff durch Elementaranalyse bestimmt und Zn bzw. Cd komplexometrisch mit Äthylendiamintetraessigsäure titriert¹⁴.

Messung der Spektren: Die Reflexionsspektren wurden gegen MgO als Weiss-Standard mit einem PQM II-Zeiss-Gerät (Remissionszusatz RA2) gemessen. Die Spektren in Lösung wurden mit einem Beckman DK2-Spektralphotometer aufgenommen. Die IR-Spektren wurden an Nujolsuspensionen der Festkörper gemessen; dabei wurde ein Perkin Elmer 221 (im Bereich 4000—400) sowie ein Beckman IR 11 (400—100 cm^{-1}) benutzt.

Herrn Prof. Dr. P. J. Aymonino danke ich für seine großzügige Unterstützung und sein Interesse.

Diese Arbeit wurde durch einen Kontrakt der Universidad Nacional de La Plata sowie durch Unterstützung des Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina ermöglicht.

¹¹ Inorganic Syntheses, Band 2, S. 247. McGraw Hill, 1946.

¹² G. Brauer, „Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie“, Stuttgart 1960.

¹³ K. Kodama, „Methods of Quantitative Inorganic Analysis“, Wiley, 1963.

¹⁴ F. Bermejo Martínez und A. Prieto Bauzá, „Aplicaciones Analíticas del AEDT y Similares“, Santiago de Compostela, 1960.