

2. Gilt Gl. (25) nicht, so bedeutet dies nach Gl. (20) und (22), daß hinsichtlich der Variablen  $x$  in  $\ln f_a$  und  $\ln f_c$  niedrigere Potenzen als in  $\ln f_1$  auftreten. Dies ist nicht nur von vornherein unwahrscheinlich, sondern auch in den molekularstatistisch durchrechenbaren Fällen (etwa beim analogen Problem der Aktivitätskoeffizienten von Ionen bei normalen Elektrolytlösungen) eindeutig widerlegt<sup>8</sup>.

Übrigens ist Gl. (25) identisch mit der — schon in der älteren Literatur aufgestellten — Forderung, daß für jede Teilchenart  $i$  das chemische Potential  $\mu_i$  der asymptotischen Gesetzmäßigkeit

$$\mu_i \rightarrow \text{const} + RT \ln x_i \quad \text{für } x \rightarrow 0 \quad (26)$$

gehören soll, wobei  $x_i$  den wahren Molenbruch der Partikelart  $i$  bedeutet.

Zum Beweis der letzten Aussage berücksichtigen wir die Beziehung<sup>3</sup>:

$$\frac{x_a}{x_a^0} = \frac{1-x}{1+\beta x} \quad \text{mit } \beta \equiv \nu - 1 \quad \text{und } \nu \equiv \frac{\nu_b + \nu_c'}{\nu_a + \nu_c} \quad (27)$$

Hieraus erhält man durch Entwicklung der Logarithmen:

$$\begin{aligned} \ln(x_a/x_a^0) &= \ln(1-x) - \ln(1+\beta x) \\ &= -\nu x + \left(\frac{1}{2}\nu^2 - \nu\right)x^2 \dots \end{aligned} \quad (28)$$

Aus Gl. (6) und (9) findet man:

$$\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln[(x_a/x_a^0) f_a] \quad (29)$$

Setzt man die Reihenentwicklung für  $\ln f_a$  gemäß (20) und die Beziehung (28) in Gl. (29) ein, so leitet man ab:

$$\begin{aligned} \mu_a &= \mu_a^0 + RT * \\ &\cdot \left[ -\nu x + \left(\frac{1}{2}\nu^2 - \nu\right)x^2 + \frac{a_1}{\nu_a}x^n + \frac{a_2}{\nu_a}x^{n+1} \dots \right] \\ &\quad (1 \geq n > 0). \end{aligned} \quad (30)$$

Dieser Ausdruck kann nach Gl. (28) nur unter der Bedingung  $a_1=0$  ( $c_1=0$ ,  $c_1'=0$ ) das asymptotische Verhalten (26) zeigen. Damit ist die obige Aussage bewiesen.

Obwohl unsere Überlegungen hinsichtlich des Typs der Elektrolytschmelzen einen Spezialfall betreffen, lassen sich die Schlußfolgerungen leicht verallgemeinern<sup>9</sup>.

<sup>8</sup> Demgemäß ist der auf S. 356 der zitierten Monographie<sup>7</sup> hinter der fünften Formel stehende Satz wie folgt zu ergänzen (hinzugefügter Text *kursiv*): „Damit diese Bedingung allgemein erfüllbar ist und die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten der Teilchenarten des Lösungsmittels nicht niedrigere Potenzen enthalten als der Logarithmus des (meßbaren) mittleren Aktivitätskoeffizienten (S. 316) des Lösungsmittels, müssen die Differentialquotienten ... einzeln verschwinden.“

<sup>9</sup> Vgl. J. RICHTER, Z. Naturforsch. **24a**, 447 [1969].

## Anisotropie der <sup>195</sup>Pt-KMR-Verschiebungen kristalliner Platin(II)-Verbindungen

H. J. KELLER und H. H. RUPP

Anorganisch-Chemisches Laboratorium  
der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. **26 a**, 785—786 [1971]; eingegangen am 23. Februar 1971)

Wie wir bereits kürzlich am Beispiel des kristallinen  $K_2PtCl_4$  zeigen konnten<sup>1</sup>, tritt bei quadratisch koordinierten Platinkomplexen eine Anisotropie der chemischen Verschiebung des <sup>195</sup>Pt-KMR-Signals in der Größenordnung von 1% auf. Um den Einfluß von im Sinne der „spektroskopischen Reihe“ verschieden starken Liganden auf die magnetische Anisotropie zu überprüfen, haben wir nun zusätzlich Kristalle der Verbindungen (2) — (4) der Tab. 1 untersucht.

Tab. 1.

|                                      | $\sigma_{  }$<br>[‰] | $\sigma_{\perp}$<br>[‰] | $\sigma_{\text{aniso}}$<br>[‰] | Pt-Pt<br>Å        |
|--------------------------------------|----------------------|-------------------------|--------------------------------|-------------------|
| (1) $K_2[PtCl_4]$                    | —5,6                 | 4,9                     | 10,5                           | 4,13 <sup>2</sup> |
| (2) $K_2[Pt(C_2O_4)_2] \cdot 2 H_2O$ | —4,6                 | 4,0                     | 8,6                            | —                 |
| (3) $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$    | —3,0                 | 4,6                     | 7,6                            | 4,21 <sup>3</sup> |
| (4) $Ba[Pt(CN)_4] \cdot 4 H_2O$      | 3,3                  | 5,8                     | 2,5                            | 3,32 <sup>4</sup> |

Alle Verschiebungsangaben sind auf die <sup>195</sup>Pt-Resonanz einer wäßrigen 1-molaren Lösung von  $H_2PtCl_6$  bezogen.

Die Komponente des Verschiebungstensors bei paralleler Ausrichtung der z-Achse des planaren Komplexions ( $\sigma_{||}$ ) zum Magnetfeld reagiert sehr empfindlich auf eine Änderung der äquatorialen Liganden: Mit zunehmender Ligandenstärke ( $Cl^- < C_2O_4^{2-} < NH_3 \ll CN^-$ ) tritt  $\sigma_{||}$  bei deutlich höherem Magnetfeld auf (Tab. 1, Spalte 2). Die  $\sigma_{\perp}$ -Komponente ändert ihren Wert in der beobachteten Reihe bedeutend weniger. Die Anisotropie der Zentralmetallresonanz nimmt also bei quadratischen Platinkomplexen mit steigender Ligandenstärke ab (Tab. 1, Spalte 4).

Die Verbindungen (1), (3) und (4) kristallisieren in einer sogen. Kolumnarstruktur, d. h. die planaren Komplexionen sind geldrollenartig angeordnet, so daß entlang der z-Richtung eine lineare Anordnung von Platinionen entsteht. Die Platinionen ober- und unterhalb einer Komplexebene kann man daher als axiale Liganden betrachten. In Spalte (5) von Tab. 1 sind die Abstände zwischen den Platinatomen angegeben. Mit

Sonderdruckanforderungen an Wiss. Rat Dr. H. J. KELLER, Anorg.-Chem. Laboratorium der Technischen Universität München, D-8000 München 2, Arcisstraße 21.

<sup>1</sup> H. J. KELLER u. H. H. RUPP, Z. Naturforsch. **25 a**, 312 [1970].

<sup>2</sup> R. G. DICKINSON, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 2404 [1922].

<sup>3</sup> E. G. COX u. G. H. PRESTON, J. Chem. Soc. **1933**, 1089.



abnehmender Pt-Pt-Distanz geht eine merkliche Verschiebung der  $\sigma_{\perp}$ -Komponente nach höherem Feld einher. In Verbindung (2) ist das Zentralmetallion praktisch rein planar koordiniert<sup>4</sup>. Es tritt hier der kleinste Wert für  $\sigma_{\perp}$  auf. Um den quantitativen Zusammenhang zwischen dem Pt-Pt-Abstand und den Hauptachsenwerten des Verschiebungstensors zu ermitteln, sind  $^{195}\text{Pt}$ -KMR-Messungen an verschiedenen Erdalkalitetracyanoplatinaten(II) in Vorbereitung. Bei diesen Verbindungen variiert dieser Abstand in relativ weiten Grenzen (3,1 bis 3,6 Å) bei praktisch gleichbleibender planarer Koordination<sup>4</sup>.

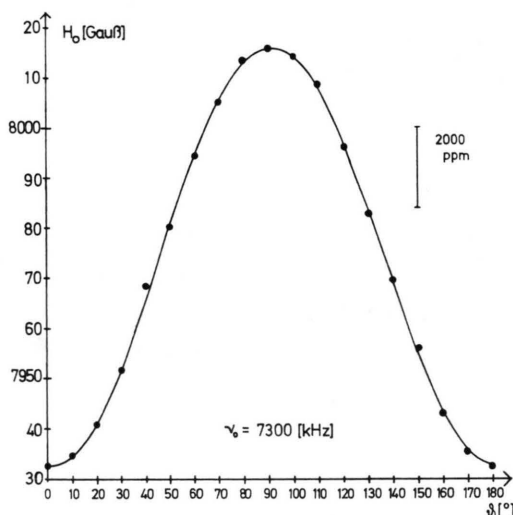


Abb. 1 a.

In Abb. 1 sind die Lagen der  $^{195}\text{Pt}$ -Resonanzen als Funktion der Kristallorientierung bezüglich der Richtung des Magnetfeldes dargestellt. Die Feldwerte wurden bei einer Senderfrequenz von 7300 kHz gemessen. In den Abb. 1 a und 1 b sind die Winkel zwischen dem Magnetfeld und der kristallographischen  $c$ -Achse angegeben, die senkrecht auf der Ebene der Komplexeinheiten steht.

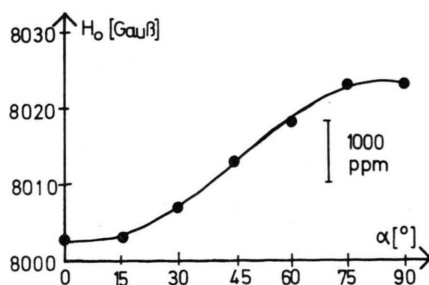


Abb. 1 b.

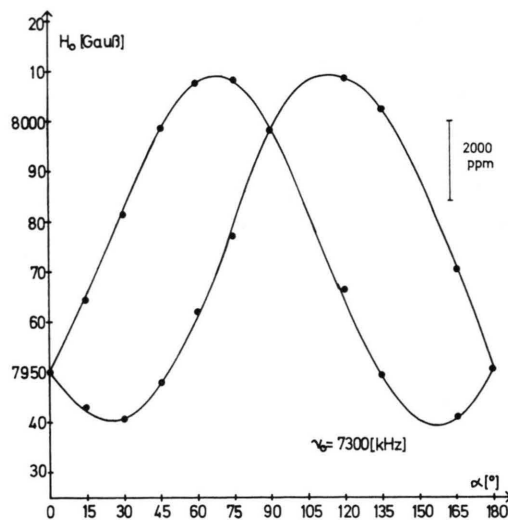


Abb. 1 c.

Abb. 1. Winkelabhängigkeit der chemischen  $^{195}\text{Pt}$ -Verschiebungen kristalliner Platin(II)-komplexe: a)  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ; b)  $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ; c)  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Abb. 1 c zeigt die Lage der  $^{195}\text{Pt}$ -Resonanzen bei Drehung eines Kristalls von  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  um die zum Magnetfeld senkrecht aufgestellte  $a$ -Achse.  $\alpha$  ist der Winkel zwischen dem Magnetfeld und der Symmetrieebene des Kristalls. Für die beiden nicht parallelen Komplexeinheiten der Elementarzelle lassen sich getrennte Signale auflösen, die bei  $\alpha = n\pi/2$  ( $n=0, 1, 2, \dots$ ) zusammenfallen. Auf Grund der großen Anisotropie der chemischen Verschiebungen der  $^{195}\text{Pt}$ -Resonanz ist es also möglich, aus KMR-Messungen an Kristallen die genaue Lage von planaren Platinkomplexeinheiten in der Elementarzelle zu bestimmen.

Die Messungen wurden an mindestens 1 g schweren Kristallen mit einem Varian VF 16-Breitlinienspektrometer durchgeführt. Die relativ geringe Empfindlichkeit der  $^{195}\text{Pt}$ -KMR-Messung machte die Verwendung eines „lock-in“-Verstärkers (PAR Modell HR 8) und eines Spektrenakkumulators (Varian C 1024) notwendig.

Herrn Prof. Dr. H. P. FRITZ sind wir für die Überlassung des Spektrometers besonders dankbar. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir herzlich für die großzügige finanzielle Unterstützung dieses Vorhabens.

<sup>4</sup> K. KROGMANN u. D. STEPHAN, Z. Anorg. Allg. Chem. **362**, 290 [1968].