

Darstellung und Schwingungsspektren von Chloro-Bromo-Platinaten(IV) einschließlich der Stereoisomeren

Preparation and Vibrational Spectra of Chloro-Bromo-Platinates(IV) Including Stereoisomers

W. Preetz* und G. Rimkus

Institut für anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität,
Olshausenstraße 40–60, D-2300 Kiel

Z. Naturforsch. **37b**, 579–586 (1982); eingegangen am 21. Dezember 1981

Chloro-Bromo-Platinates(IV), Stereoisomers, *trans*-Effect

The mixed chloro-bromo complexes $[\text{PtCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$, $n = 1-5$, are separated by ion exchange chromatography on diethylaminoethylcellulose. The separation of corresponding stereoisomers for $n = 2, 3, 4$ is not possible. Due to the stronger *trans*-effect of Br compared with Cl, on treatment of $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ with Cl^- in the presence of Br_2 nearly pure *cis*-isomers, and by reaction of $[\text{PtCl}_5\text{Br}]^{2-}$ and *cis*- $[\text{PtCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$ with Br^-/Br_2 completely pure *trans*-isomers are formed. The stereoselectivity of the successive ligand exchange reactions is better than in corresponding series of Re, Os and Ir. The highly resolved vibrational spectra allow the distinction of the mixed ligand complexes as well as the estimation of purity of the isomers. All allowed stretching frequencies are observed and assigned according to point groups D_{4h} , C_{4v} , C_{3v} and C_{2v} . Especially in the $\nu(\text{Pt}-\text{Br})$ region it is possible to distinguish bands arising either from symmetric Br–Pt–Br or asymmetric Cl–Pt–Br axes. The UV/VIS spectra exhibit systematic hypochromic shifts on the successive exchange of Br-ligands by Cl. A critical discussion of the literature concerning chloro-bromo-platinates(IV) shows the importance of effective separation processes for the isolation of pure mixed ligand complexes.

Einleitung

Die ersten Berichte über die Darstellung von Chloro-Bromo-Platinaten(IV) erschienen vor über 100 Jahren. Danach sollen bei der Umsetzung von PtCl_4 mit KBr $\text{K}_2[\text{PtCl}_4\text{Br}_2]$ und durch mehrstündiges Erhitzen stöchiometrischer Mengen von $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ und $\text{K}_2[\text{PtBr}_6]$ definierte Gemischtligandkomplexe aus der Reihe $[\text{PtCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$, $n = 1-5$, entstehen [1–3]. Obwohl diese Vorstellung frühzeitig angezweifelt wurde [4], finden sich in der Literatur bis in die jüngere Zeit immer wieder Arbeiten, bei denen die Präparation in analoger Weise versucht worden ist [5, 6].

Im folgenden wird über die Isolierung aller Chloro-Bromo-Platinaten(IV) durch Trennung an Cellulose-Ionenaustauschern berichtet [7–9]. Der unterschiedliche *trans*-Effekt von Cl und Br ermöglicht weitgehend stereospezifische Ligandenaustauschreaktionen, wodurch die gezielte Darstellung der für $n = 2, 3, 4$ existierenden geometrischen Isomeren gelingt [10]. Die reinen Komplexe werden durch ihr chemisches Verhalten und ihre Schwingungsspektren charakterisiert. Literaturberichte,

die auf Untersuchungen an nicht als solche erkannten Komplexgemischen basieren, werden kritisch diskutiert.

Darstellung und Trennung der halogengemischten Komplexe

Die qualitative Übertragung der Ergebnisse von eingehenden kinetischen Untersuchungen an gemischten Hexahalogenokomplexen von Os(IV) [11–14] auf die Bildung der Chloro-Bromo-Platinate(IV) führt zu dem in Abb. 1 wiedergegebenen Reaktionsschema. Infolge des größeren *trans*-Effekts von Br verglichen mit Cl verläuft der Ligandenaustausch an $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ mit Cl^- schrittweise über den *cis*-, dagegen die Umsetzung von $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ mit Br^- über den *trans*-Weg. Die durch den *trans*-Effekt an Cl–Pt–Br-Achsen besonders stark gelockerten Pt–Cl-Bindungen sind durch gestrichelte Bindungsstriche gekennzeichnet. Für die Reaktionen in Richtung des *cis*-Weges ist maßgebend, daß die symmetrischen Br–Pt–Br-Achsen infolge wechselseitiger *trans*-Lockerung labilisiert sind. Dementsprechend geht mit der Abnahme der Anzahl der Br-Liganden in den Komplexen eine Zunahme der kinetischen Stabilität einher.

Der weitgehend stereospezifische Verlauf der Ligandensubstitution wird nur beobachtet, wenn aus-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Wilhelm Preetz.

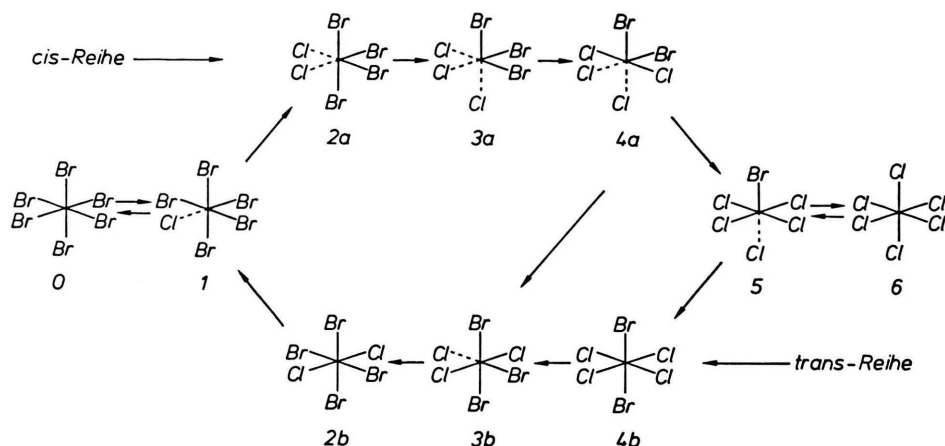


Abb. 1. Reaktionsschema für die Bildung der Chloro-Bromo-Platinaten(IV), $[\text{PtCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$, $n = 0-6$, a \triangleq cis, b \triangleq trans, durch sukzessive Ligandensubstitution.

schließlich vierwertiges Platin vorliegt. In Gegenwart geringer Pt(II)-Mengen ist mit der Bildung verbrückter gemischtvalenter Verbindungen zu rechnen [15–17]. Diese verursachen eine unübersichtliche katalytische Beschleunigung, so daß innerhalb sehr kurzer Zeit alle möglichen Gemischtligandkomplexe entstehen. Um das zu vermeiden, werden alle Reaktionen, Trennungen und Fällungen in Gegenwart von Brom durchgeführt. Hydrolyseprozesse lassen sich durch hohe Säurekonzentrationen unterbinden. Insbesondere die bromreichen Komplexe sind photolabil und daher gegen Licht zu schützen [18].

Der unter Ausschluß der genannten Störmöglichkeiten durchgeführte substitutive Ligandenaustausch in Richtung der cis-Reihe ergibt Gemische, in denen stets mehrere gemischte Komplexe nebeneinander vorliegen. Die Produktverteilung hängt von der Reaktionstemperatur und -zeit ab. Die Bedingungen für die optimale Anreicherung bestimmter Spezies lassen sich aus Tab. I abschätzen. Wie bei Os(IV) ist auch im vorliegenden Fall die schrittweise Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten zu gering, um Folgereaktionen auszuschließen. Eine gewisse kinetische Barriere liegt bei 3a. Da der nächste Austauschschritt deutlich langsamer ist, gelingt die Anreicherung auf 80–90%. Auch die Substitution des letzten Br-Liganden ist stark gehemmt, so daß sich Lösungen mit hohem Gehalt an 5 herstellen lassen.

Die Komplexe der cis-Reihe entstehen auch sukzessive durch oxidativen Ligandenaustausch, wenn

$[\text{PtBr}_6]^{2-}$ mit Cl_2 in konz. HCl behandelt wird, Tab. II. Im Vergleich zu den Substitutionsreaktionen sind die erforderlichen Zeiten kürzer und die Temperaturen niedriger. Offensichtlich bestehen größere Unterschiede in den Geschwindigkeitskonstanten der Folgeschritte. Die besondere Stabilität von 3a ermöglicht die gezielte Darstellung dieses

Tab. I. Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Produktverteilung [%] für die Umsetzung von $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ mit konz. HCl/Br₂ zu $[\text{PtCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$, $n = 0-6$; a \triangleq cis.

Temp.[°C]	Zeit[h]	n = 0	1	2a	3a	4a	5	6
30	1	75	20	5	—	—	—	—
50	1	20	30	30	20	—	—	—
	3	5	15	25	55	—	—	—
	10	—	—	20	80	—	—	—
80	5	—	—	10	65	20	5	—
	10	—	—	5	55	25	15	—
	20	—	—	—	15	35	45	5
100	4	—	—	—	5	40	45	10
	8	—	—	—	—	20	65	15

Tab. II. Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Produktverteilung [%] für die Umsetzung von $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ mit Cl_2 in konz. HCl zu $[\text{PtCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$, $n = 0-6$, a \triangleq cis.

Temp.[°C]	Zeit[h]	n = 0	1	2a	3a	4a	5	6
20	0,5	10	10	15	65	—	—	—
	1	—	5	10	85	—	—	—
	2–4	—	—	—	100	—	—	—
50	4	—	—	—	75	20	5	—
	8	—	—	—	50	30	15	5
	20	—	—	—	20	25	35	20

Komplexes durch mehrstündiges Einleiten von Cl_2 -Gas in eine Lösung von $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ in konz. HCl bei Raumtemperatur.

Für die Darstellung der Komplexe der *trans*-Reihe ist $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ wegen seiner großen kinetischen Stabilität wenig geeignet. Die Reaktion mit HBr/Br_2 erfordert mindestens Temperaturen zwischen 40 und 50 °C. Unter diesen Bedingungen verlaufen die Substitutionsreaktionen an den intermediär auftretenden bromhaltigen und labileren Komplexen viel zu schnell, so daß über eine sich zunehmend beschleunigende Reaktionsfolge praktisch gleich $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ entsteht. Demgegenüber erfolgt der Ligandenaustausch an durch *trans*-Effekt gelockerten Pt-Cl-Bindungen der unsymmetrischen Cl-Pt-Br-Achsen bereits bei 0 °C innerhalb weniger Minuten. Auf diese Weise bildet sich aus **5** quantitativ reines **4b**. Bei der Umsetzung von **4a** mit Br^- tritt als isolierbares Zwischenprodukt **3b** auf, das zu dem stabileren **2b** weiterlagert.

Zur Darstellung bestimmter Chloro-Bromo-Platinaten(IV) müssen die Austauschreaktionen zum geeigneten Zeitpunkt abgebrochen werden. Das geschieht durch Abschrecken und Fällung der schwerlöslichen Kaliumsalze. Das Einengen der Lösungen am Vakuumverdampfer ist zu vermeiden, weil nach dem sehr schnellen Abziehen des freien Broms auch bei tiefen Temperaturen sofort störende Austauschvorgänge einsetzen. Die Isolierung der reinen

Spezies aus den Gemischen gelingt durch Ionenaustauschchromatographie an Diethylaminoethyl-(DEAE)-Cellulose [7–9]. Der Trenneffekt und die Elutionsfolge entsprechen denen, wie sie an anderen gemischten Hexahalogenokomplexen beobachtet worden sind. Eine direkte Auftrennung der geometrischen Isomerenpaare ist nicht möglich. Allerdings findet man nach längeren Wanderungsstrecken eine Anreicherung der *cis/fac*- an der Vorder-, der *trans/mer*-Komplexe an der Rückfront der Zonen.

Schwingungsspektren

Die IR- und Raman-Spektren der Tetrabutylammonium(TBA)-Komplexsalze sind in Abb. 2 wiedergegeben. Tab. III enthält eine Zusammenstellung der Punktgruppen und Schwingungsrassen für alle Glieder einer Reihe des Typs $[\text{MX}_n\text{Y}_{6-n}]$. Für die eindeutige Zuordnung und insbesondere zur Unterscheidung der oft sehr dicht beieinander liegenden Valenzschwingungen der Rasse A_1 von E und B ist die Messung des Depolarisationsgrades ρ der Raman-Linien sehr wichtig. Sie gelingt an Verpressungen der festen (TBA)- und insbesondere der Cs-Salze. Die ρ -Werte liegen für polarisierte Banden (p) in der Größenordnung von 0,3–0,5, für depolarisierte Banden (dp) bei 0,7–0,9. An ähnlichen Verbindungen, insbesondere den spröderen Alkalisalzen, sind solche Messungen in der Regel nicht möglich, weil infolge diffuser Streuung an den Kri-

Tab. III. Punktgruppen und Schwingungsrassen der Gemischligandkomplexe des Typs $[\text{MX}_n\text{Y}_{6-n}]$, $n = 0-6$. (— IR-aktiv, Ra-aktiv.)

Komplex	Punktgruppe	Valenzschwingungen M-X	M-Y	Deformationsschwingungen
MX_6	O_h	$\underline{A_{1g}} + \underline{E_g} + \underline{T_{1u}}$	—	$\underline{T_{1u}} + \underline{T_{2g}} + \underline{T_{2u}}$
MX_5Y	C_{4v}	$\underline{2A_1} + \underline{B_1} + \underline{E}$	$\underline{A_1}$	$\underline{A_1} + \underline{B_1} + \underline{B_2} + \underline{3E}$
<i>cis</i> - MX_4Y_2	C_{2v}	$\underline{2A_1} + \underline{B_1} + \underline{B_2}$	$\underline{A_1} + \underline{B_1}$	$\underline{3A_1} + \underline{2A_2} + \underline{2B_1} + \underline{2B_2}$
<i>trans</i> - MX_4Y_2	D_{4h}	$\underline{A_{1g}} + \underline{B_{1g}} + \underline{E_u}$	$\underline{A_{1g}} + \underline{A_{2u}}$	$\underline{B_{2g}} + \underline{E_g} + \underline{A_{2u}} + \underline{B_{2u}} + \underline{2E_u}$
<i>fac</i> - MX_3Y_3	C_{3v}	$\underline{A_1} + \underline{E}$	$\underline{A_1} + \underline{E}$	$\underline{2A_1} + \underline{A_2} + \underline{3E}$
<i>mer</i> - MX_3Y_3	C_{2v}	$\underline{2A_1} + \underline{B_2}$	$\underline{2A_1} + \underline{B_1}$	$\underline{2A_1} + \underline{A_2} + \underline{3B_1} + \underline{3B_2}$
<i>cis</i> - MX_2Y_4	C_{2v}	$\underline{A_1} + \underline{B_1}$	$\underline{2A_1} + \underline{B_1} + \underline{B_2}$	$\underline{3A_1} + \underline{2A_2} + \underline{2B_1} + \underline{2B_2}$
<i>trans</i> - MX_2Y_4	D_{4h}	$\underline{A_{1g}} + \underline{A_{2u}}$	$\underline{A_{1g}} + \underline{B_{1g}} + \underline{E_u}$	$\underline{B_{2g}} + \underline{E_g} + \underline{A_{2u}} + \underline{B_{2u}} + \underline{2E_u}$
MX_5Y	C_{4v}	$\underline{A_1}$	$\underline{2A_1} + \underline{B_1} + \underline{E}$	$\underline{A_1} + \underline{B_1} + \underline{B_2} + \underline{3E}$
MY_6	O_h	—	$\underline{A_{1g}} + \underline{E_g} + \underline{T_{1u}}$	$\underline{T_{1u}} + \underline{T_{2g}} + \underline{T_{2u}}$

$[\text{PtCl}_6]^{2-}$ im gleichen Bereich auftritt, ist sie bei $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben. Das gilt auch für die entsprechenden Schwingungen der gemischten Komplexe. Dadurch läßt sich die strenge Einhaltung des Alternativverbots für die zentrosymmetrischen Komplexe der Punktgruppen O_h und D_{4h} an den besonders scharfen Pt-Br-Banden eindrucksvoll nachweisen.

In charakteristischer Weise unterscheiden sich die Pt-Br-Raman-Frequenzen, die von symmetrischen und unsymmetrischen Oktaederachsen herühren. Man beobachtet sie für die Br-Pt-Br-Achse in **4b** bei 201, in **3b** bei 198 und in **2a** bei 194 cm^{-1} . Sind wie in **2b** und **1** zwei oder wie in **0** drei symmetrische Achsen vorhanden, so tritt ein Dublett mit Schwerpunkt um 200 cm^{-1} auf. Für die unsymmetrischen Cl-Pt-Br-Achsen ergeben sich um etwa 30 cm^{-1} höhere Raman-Frequenzen, nämlich für **5** bei 229, für **3b** bei 228 und **1** bei 226 cm^{-1} . In **2a** und **4a** mit zwei bzw. **3a** mit drei solchen Gruppierungen beobachtet man wiederum ein Dublett, dessen Schwerpunkt in den gleichen Bereich fällt.

Diese Separierung nach Schwingungen von symmetrischen und unsymmetrischen Achsen ist nützlich für die Zuordnung der IR-Banden. Die nach den Auswahlregeln formal auch im IR erlaubten symmetrischen Schwingungen der Br-Pt-Br-Achsen haben im IR-Spektrum keine meßbare Intensität, wie das Fehlen von Banden im Bereich um 200 cm^{-1} beweist. Die zugehörigen asymmetrischen Schwingungen der Rassen E und B_1 treten dagegen in den IR-Spektren um 230 cm^{-1} sehr stark auf. Bezüglich der symmetrisch substituierten Achsen gilt insofern auch für die Punktgruppen C_{4v} und C_{2v} ein Alternativverbot. Demgegenüber treten die Pt-Br-Valenzschwingungen von den unsymmetrischen Cl-Pt-Br-Achsen sowohl in den Raman- als auch in den IR-Spektren auf, wie sich an **1**, **2a**, **3a**, **3b**, **4a** und **5** zeigen läßt.

Infolge der geringeren Aufspaltung und größeren Halbwertsbreiten ist für die Pt-Cl-Valenzschwingungen eine entsprechende klare Separierung nicht möglich. Unter Berücksichtigung der häufig inversen Intensitäten der Banden im IR- und Raman-Spektrum lassen sich aber alle gruppentheoretisch geforderten Schwingungen eindeutig zuordnen.

An den sowohl IR- als auch Raman-aktiven Banden zeigt sich, daß diese in den Raman-Spektren um 1–2% höher liegen. Das erklärt sich durch die

unterschiedlichen Temperaturen bei der Messung: IR bei Raumtemperatur, Ra bei 80K. Die Schwingungsfrequenzen für Cs- und (TBA)-Komplexsalze sind annähernd gleich, die der K-Salze liegen um 3–5% höher.

In den Raman-Spektren von **0** und **3a** bzw. **6** gilt bei langwelliger Anregung ($647,1\text{ nm}$) für die Intensitäten der Pt-Br- bzw. Pt-Cl-Valenzschwingungen $A_{1(g)} < E_{(g)}$. Mit energiereicheren Erregelinien kehrt sich das Intensitätsverhältnis infolge eines Präresonanz-Raman-Effektes um [20].

Reinheit der Stereoisomeren

Wegen der sehr guten Auflösung eignen sich die Schwingungsspektren zur Beurteilung der Reinheit der Stereoisomeren. Anhand der intensiven und scharfen Pt-Br-Raman-Linien können selbst geringe Beimengungen des einen Isomeren neben dem anderen sicher erkannt werden. Da in **2a** die intensive Linie von **2b** bei 207 cm^{-1} fehlt, ist es frei von diesem. Umgekehrt enthält auch **2b** kein **2a**, weil sich anderenfalls das Dublett $219/227\text{ cm}^{-1}$ zeigen würde. Völlig rein sind auch **3b** bzw. **4b**, weil die Linien der korrespondierenden Isomeren bei 221 cm^{-1} bzw. bei $230/225\text{ cm}^{-1}$ nicht auftreten. Demgegenüber ist der kleine Peak bei 198 cm^{-1} im Raman-Spektrum von **3a** auf eine kleine Verunreinigung durch **3b** zurückzuführen, das an dieser Stelle die intensivste Bande hat. Größere Mengen **4b** erkennt man in **4a** an der Raman-Linie bei 201 und der IR-Bande bei 238 cm^{-1} . Durch Aufstocken mit bekannten Mengen von reinem **4b** steigen die beiden Peaks entsprechend an. Damit läßt sich der *trans*-Anteil in dem *cis*-Isomeren zu 7% berechnen. Es sei vermerkt, daß man diesen Wert nur für den vorderen Teil der entsprechenden Zone des Ionenaustauschers findet, wo sich die *cis*-Komponente angereichert hat. Bei Aufarbeitung der Gesamtzone ergibt sich ein *trans*-Anteil von etwa 15%.

Als generelles Ergebnis der Analyse der Schwingungsspektren kann festgestellt werden, daß der Ligandenaustausch und die Bildung der Chloro-Bromo-Platinaten(IV) mit höherer Stereoselektivität als bei den entsprechenden Komplexen von Re, Os und Ir verläuft [8, 9, 14]. Der Beitrag des Zentralions zum *trans*-Effekt nimmt demnach zum Pt hin zu. Alle *trans*-Komplexe werden stereospezifisch gebildet und sind daher in völlig reiner Form zugänglich. Das gilt für den Ligandenaustausch über den *cis*-Weg streng nur noch für **2a**. Die in **3a**

in geringem, in **4a** in stärkerem Maße feststellbaren *trans*-Anteile rühren vermutlich von Umlagerungen her, die bei Verlängerung der Reaktionszeit bzw. Erhöhung der Temperatur in Konkurrenz zu dem gerichteten Ligandenaustausch treten.

Eine sehr langsame Isomerisierung läßt sich an den festen, vor Licht geschützten (TBA)-Komplexsalzen bereits bei Raumtemperatur nachweisen. Man beobachtet nämlich bei wiederholter Messung der Schwingungsspektren an Preßlingen der reinen Stereoisomeren, daß nach einigen Wochen charakteristische Peaks des korrespondierenden Isomeren auftreten, die sich im Verlaufe einiger Monate verstärken.

Elektronenspektren

Die am besten aufgelösten Absorptionsspektren im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich erhält man, wenn die gelben bis orangefarbenen (TBA)-Komplexsalze als Film auf einer Quarzscheibe bei 10K gemessen werden. Die Elektronenspektren von $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ und $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ sind seit längerem bekannt und interpretiert worden [21, 22]. Die gemischten Chloro-Bromo-Platinate(IV) weisen systematische Verschiebungen auf und reihen sich so zwischen den beiden Endgliedern ein.

Aufgrund der t_{2g} -Konfiguration im Grundzustand von Pt(IV) sind nur Übergänge in das e_g -Niveau möglich. Einige äußerst schwache d-d-Banden lassen sich im Bereich zwischen 550–400 nm erkennen. Dominierend sind aber die intensiven Charge-Transfer-Übergänge aus π - und σ -Ligandenorbitalen in das nicht besetzte e_g -Niveau. Sie verschieben sich beim Austausch von Br gegen Cl entsprechend der Zunahme der Summe der Elektronegativitäten der Liganden in der Komplexreihe annähernd gleichförmig zu kleineren Wellenlängen.

Der intensivste Peak zwischen 200 und 230 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 65000 \text{ cm}^2/\text{mmol}$) wird dem Übergang $t_{1u}(\sigma) \rightarrow e_g$ zugeordnet. Im Bereich von 275–330 nm findet man eine breite Bande, die in einigen Fällen eine Schulter aufweist oder wie bei **0** und **4b** in ein Dublett aufgespalten ist. Es dürfte sich um die nahe beieinander liegenden Übergänge $t_{1u}(\pi) \rightarrow e_g$ bzw. $t_{2u}(\pi) \rightarrow e_g$ handeln. Die ϵ -Werte verringern sich mit zunehmender Anzahl der Br-Liganden von 30000 auf $20000 \text{ cm}^2/\text{mmol}$. Die Stereoisomeren unterscheiden sich insofern, als die ϵ -Werte für die *cis/fac*-Komplexe um 3000–5000 größer sind als für

die *trans/mer*-Verbindungen. Ein signifikanter Unterschied liegt nur bei **4a** und **4b** vor; **4a** zeigt drei getrennte Maxima bei 283, 311 und 362 nm, während **4b** nur einen breiten Peak bei 288 nm mit einer Schulter bei 335 nm aufweist.

Kritische Bemerkungen zu Literaturberichten

Die in der Literatur frühzeitig geäußerten Zweifel an der Eignung der zur Darstellung gemischter Chloro-Bromo-Platinate(IV) verwendeten Methoden [4] müssen im Lichte der vorliegenden Ergebnisse nachdrücklich bekräftigt werden. Aus der Erfahrung an verwandten Systemen folgt, daß wegen der nur geringen graduellen Unterschiede der Reaktivität und Stabilität zwischen den Gliedern homologer Reihen des Typs $[\text{MX}_n\text{Y}_{6-n}]$ prinzipiell mit der Bildung mehrerer Komponenten nebeneinander zu rechnen ist [23]. Das ist für die Systeme der gemischten Hexahalogenokomplexe von Osmium(IV) durch kinetische [11–14] und thermodynamische Messungen [24] quantitativ nachgewiesen worden.

Die Trennung der entsprechend den Literaturangaben hergestellten Substanzen an Cellulose-Ionenaustauschern zeigt eindeutig, daß es sich stets um Gemische mehrerer Spezies handelt [5, 6]. Das gilt auch für die Umsetzung von $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ mit Br_2 in wäßriger Lösung, für die die Bildung von reinem *trans*- $[\text{PtCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$ durch oxidative Addition angenommen worden ist [25, 26]. Die an solchen Produkten, die irrtümlich als einheitliche Verbindungen angesehen wurden, durchgeführten Untersuchungen, wie Messung der Elektronen- [27] und Schwingungsspektren [28] sowie der Kinetik von Austauschreaktionen [29, 30], haben wenig Aussagekraft. Die Ergebnisse hängen nämlich von den zufälligen Mengenverhältnissen der Komponenten ab. Die meisten der früher veröffentlichten Schwingungsspektren [28, 31] erweisen sich als Überlagerungen aus denen der reinen Verbindungen.

Der Einsatz der Reaktionspartner in bestimmten stöchiometrischen Mengen bietet also keine Gewähr dafür, daß ein reiner Komplex mit entsprechendem Verhältnis der Liganden entsteht. Analytisch ermittelte ganzzahlige Atomverhältnisse sind kein ausreichendes Kriterium für die Einheitlichkeit eines Produktes. Da die Chloro-Bromo-Platinate eine lückenlose Mischkristallreihe miteinander bilden, gilt das in gleicher Weise für röntgenographische Untersuchungen [5]. Die an Gemischen registrierten

Schwingungsspektren lassen sich erst verstehen, wenn die der reinen Verbindungen bekannt sind und davon nur wenige nebeneinander vorliegen. Denn obwohl die IR- und Raman-Spektren der einzelnen Komplexe charakteristische Unterschiede aufweisen, treten wegen der zu großen Halbwertsbreiten und der engen Lage der Banden unübersichtliche Überlagerungen auf. Bisher ist es nur durch hochauflösende ^{195}Pt -NMR-Messungen gelungen, alle gemischten Chloro-Bromo-Platinat(IV) in einer Lösung nebeneinander nachzuweisen [32–36]. Allerdings bestehen bezüglich der Zuordnung der sehr scharfen Signale zu den Stereoisomeren kontroverse Meinungen [33–35].

Die sichere Identifizierung der untereinander sehr ähnlichen Chloro-Bromo-Platinat(IV) ist daher nur nach der Isolierung der reinen Verbindungen aus den Reaktionsgemischen möglich. Das gelingt mit wirkungsvollen Trennmethoden. Besser als die früher angewandte Hochspannungsisophorese [37] hat sich die Ionenaustauschchromatographie an DEAE-Cellulose bewährt.

Experimentelles

a) Darstellung von $[\text{PtCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$, $n = 1-5$

Die Komplexe der *cis*-Reihe werden entweder durch 1. substitutiven oder 2. oxidativen Ligandenaustausch hergestellt:

1. 500 mg $\text{K}_2[\text{PtBr}_6]$ werden in Bromwasser mit Hilfe eines stark sauren Ionenaustauschers in das besser lösliche Na-Salz überführt. Dies wird in etwa 80 ml konz. HCl unter Zusatz von einigen ml Br_2 bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten erhitzt (Tab. I). Zur Unterbrechung des Ligandenaustausches kühlt man auf 0°C ab und fällt durch Zugabe einiger ml einer wäßrigen konz. KBr-Lösung die entstandenen Gemischtligandkomplexe aus.

2. 500 mg $\text{K}_2[\text{PtBr}_6]$ werden wie oben beschrieben in das Na-Salz überführt und anschließend in 80 ml konz. HCl gelöst. Nach Einleiten eines mäßigen Chlorstroms bei verschiedenen Temperaturen und über bestimmte Zeiten (Tab. II) wird der oxidative Austausch der Br-Liganden durch Fällung der K-Salze abgebrochen.

Ausgehend von **5** und **4a** erhält man die *trans*-Komplexe **4b**, **3b** und **2b**.

300 mg $(\text{TBA})_2[\text{PtCl}_5\text{Br}]$ werden in einigen ml kaltem CH_2Cl_2 gelöst und durch Zugabe einer ethanolischen Lösung von $(\text{TMA})\text{HSO}_4$ als Tetramethylammonium(TMA)-Salz ausgefällt. Dieses nimmt man in 50 ml kalter HBr (47%) unter Zusatz von einigen Tropfen Br_2 auf und temperiert auf 0°C . Aus dem nach 5 min mit flüssiger Luft abgeschreck-

ten Reaktionsgemisch werden mit einer wäßrigen konz. KBr-Lösung die K-Salze gefällt. Neben wenig unverbrauchtem Edukt entsteht ausschließlich der *trans*-Komplex **4b**.

300 mg *cis*-(TBA) $_2$ $[\text{PtCl}_4\text{Br}_2]$ werden nach Umwandlung in das (TMA)-Salz in 50 ml kalter HBr unter Bromzusatz gelöst und auf 0°C gekühlt. Nach 12 min wird die Reaktion durch Fällung der K-Salze abgebrochen. Neben noch vorhandenem **4a** (10%) sind 20% **3b**, 60% **2b** und 10% **0** entstanden.

Die unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen gewonnenen K-Komplexsalzgemische werden mit einem stark sauren Ionenaustauscher (H^+ -Form) in 4 N $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Br}_2$ gelöst und an auf -8°C gekühlten und vor Licht geschützten Cellulose-Ionenaustauschersäulen getrennt (Diethylaminoethylcellulose, DEAE, Korngröße: 50–200 μ , Austauscherhöhe: 90 cm, Innendurchmesser der Säule: 3,5 cm, Elutionslösung: 4 N H_2SO_4 mit Bromzusatz, Durchflußmenge bei 1 bar: 150–250 ml/h, Trenndauer: etwa 36 h). Folgende Wanderungsstrecken (in cm) werden beobachtet: $[\text{PtBr}_6]^{2-}$: 30, $[\text{PtClBr}_5]^{2-}$: 36, *cis*/*trans*- $[\text{PtCl}_2\text{Br}_4]^{2-}$: 44, *fac*/*mer*- $[\text{PtCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$: 53, *cis*/*trans*- $[\text{PtCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$: 63, $[\text{PtCl}_5\text{Br}]^{2-}$: 75, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$: 90.

Sobald alle Zonen deutlich getrennt vorliegen, wird der mit Preßluft weitgehend trockengeblasene Cellulosestrang ausgestoßen und in die verschiedenen Abschnitte zerlegt. Sie werden in kurzen Säulen bei -30°C in Methanol suspendiert und damit zur Entfernung der anhaftenden wäßrigen Elutionslösung mehrmals gewaschen. Nach Verdrängen des Methanols durch Dichlormethan lassen sich die Komplexe mit einer konz. Lösung von $(\text{TBA})\text{HSO}_4$ in Dichlormethan bei Lichtausschluß quantitativ vom Ionenaustauscher eluieren. Der beim Eindampfen verbleibende Rückstand enthält sehr viel $(\text{TBA})\text{HSO}_4$. Der größte Teil läßt sich nach dem Auflösen in einigen ml kaltem Dichlormethan durch zweimaliges Schütteln mit eiskaltem Wasser entfernen. Aus der mit Na_2SO_4 sorgfältig getrockneten organischen Phase fallen nach Zusatz von Diethylether/Petrolether beim Stehen im Gefrierschrank die (TBA)-Komplexsalze aus. Sie werden aus den gleichen Lösungsmitteln zweimal umkristallisiert. Beim Versetzen der CH_2Cl_2 -Lösungen der (TBA)-Verbindungen mit K-, Rb-, Cs-Trichloracetat/Methanol bzw. (TMA)-, (TEA) HSO_4 /Ethanol fallen die entsprechenden Komplexsalze aus. Die (TBA)-Chloro-Bromo-Platinat(IV) sind in *n*-Hexan, Diethylether und Benzol nicht, in Wasser, verd. Schwefelsäure, Chloroform und Ethanol mäßig, in Dichlormethan, Aceton und Methanol leicht löslich.

Analysen: $(\text{TBA})_2[\text{PtCl}_n\text{Br}_{6-n}]$, $n = 1-5$.

	C	H	N	Pt	Cl	Br
$n = 1$: Ber.	34,47	6,51	2,51	17,50	3,18	35,83
1: Gef.	34,20	6,11	3,07	17,71	3,26	35,96

$n = 2$: Ber.	35,90	6,78	2,62	18,22	6,62	29,86
2a: Gef.	35,70	6,54	2,56	18,01	6,59	30,03
2b: Gef.	35,70	6,78	2,81	18,1	6,67	29,5
$n = 3$: Ber.	37,46	7,07	2,73	19,01	10,36	23,35
3a: Gef.	37,54	6,88	2,80	19,26	10,37	23,33
3b: Gef.	37,68	7,09	2,81	19,1	10,2	23,7
$n = 4$: Ber.	39,15	7,39	2,85	19,87	14,44	16,28
4a: Gef.	39,27	7,13	2,95	19,75	14,39	16,53
4b: Gef.	39,07	7,34	2,90	19,6	14,4	16,3
$n = 5$: Ber.	41,01	7,74	2,99	20,82	18,91	8,53
5: Gef.	40,99	7,40	2,88	20,74	18,90	8,62

Die Elementaranalysen sind von den Analytischen Laboratorien Prof. Dr. H. Malissa und G. Reuter, 5250 Engelskirchen, und dem Mikroanalytischen Laboratorium Dr. F. Pascher, 5300 Bonn, durchgeführt worden.

b) Spektren

Die Registrierung der FIR-Spektren erfolgte mit einem FT-IR-Spektrometer NIC 7002 der Fa. Nicolet, Offenbach/M., an Polyethylen-Preßlingen. Die Raman-Messungen wurden mit einem Cary 82 der Fa. Varian, Darmstadt, mit verschiedenen Wellenlängen eines Argon- und Kryptonlasers an rotierenden Proben bei etwa 80 K durchgeführt [38, 39]. Dazu verpreßt man etwa 20 mg der reinen (TBA)-Komplexsalze in der ringförmigen Vertiefung (\varnothing 8 mm, 1,75 mm breit) einer Messingscheibe mit 10 t/cm² zu einer glasartigen Masse. Die Elektronenspektren werden an Filmen der (TBA)-Komplexsalze auf Quarzscheiben mit einem Acta M VII der Fa. Beckman bei 10 K gemessen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit Sachmitteln.

- [1] L. Pitkin, J. Am. Chem. Soc. **1**, 472 (1879).
- [2] L. Pitkin, J. Am. Chem. Soc. **2**, 196 (1880).
- [3] L. Pigeon, Ann. Chim. Phys. **2**, 488 (1894).
- [4] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Platin Teil C, S. 192, Verlag Chemie, Berlin 1939.
- [5] I. Dreyer u. R. Dreyer, Z. Phys. Chem. (Leipzig) **227**, 105 (1964).
- [6] I. V. Lipnitskii u. D. S. Ureiko, Zh. Prikl. Spektrosk. **11**, 670 (1969).
- [7] G. Barka u. W. Preetz, Z. Anorg. Allg. Chem. **433**, 147 (1977).
- [8] W. Preetz u. L. Rudzik, Z. Anorg. Allg. Chem. **437**, 87 (1977).
- [9] L. Rudzik u. W. Preetz, Z. Anorg. Allg. Chem. **443**, 118 (1978).
- [10] W. Preetz, Z. Anorg. Allg. Chem. **348**, 151 (1966).
- [11] W. Preetz u. H. J. Walter, Z. Anorg. Allg. Chem. **402**, 169 (1973).
- [12] W. Preetz, H. J. Walter u. E. W. Fries, Z. Anorg. Allg. Chem. **402**, 180 (1973).
- [13] W. Preetz u. H.-D. Zerbe, Z. Anorg. Allg. Chem. **479**, 7 (1981).
- [14] H.-D. Zerbe u. W. Preetz, Z. Anorg. Allg. Chem. **479**, 17 (1981).
- [15] F. Basolo, A. F. Messing, P. H. Wilks, R. G. Wilkins u. R. G. Pearson, J. Inorg. Nucl. Chem. **8**, 203 (1958).
- [16] R. Dreyer, Z. Phys. Chem. NF **29**, 347 (1961).
- [17] F. R. Hartley, The Chemistry of Platinum and Palladium, Applied Science Publishers Ltd., London 1973.
- [18] R. Dreyer u. K. König, Z. Chem. **6**, 271 (1966).
- [19] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3. Ed., Wiley, New York 1978.
- [20] H.-O. Hamaguchi, I. Harada u. T. Shimanouchi, J. Raman Spectrosc. **2**, 517 (1974).
- [21] G. N. Henning, P. A. Dobosh, A. J. McCaffery u. P. N. Schatz, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5377 (1970).
- [22] D. L. Swihart u. W. R. Mason, Inorg. Chem. **9**, 1749 (1970).
- [23] W. Preetz u. H. Kühn, Z. Anorg. Allg. Chem. **425**, 97 (1976).
- [24] W. Preetz u. K.-G. Bührens, Z. Anorg. Allg. Chem. **426**, 131 (1976).
- [25] A. Miolatti, Z. Anorg. Allg. Chem. **14**, 237 (1897).
- [26] R. Klement, Z. Anorg. Allg. Chem. **164**, 195 (1927).
- [27] C. K. Jørgensen, Acta Chem. Scand. **17**, 1043 (1963).
- [28] D. M. Adams u. D. M. Morris, J. Chem. Soc. A **1967**, 1666.
- [29] V. I. Dubinskii u. E. A. Ranneva, Russ. J. Inorg. Chem. **16**, 1451 (1971).
- [30] L. I. Elding u. L. Gustafson, Inorg. Chim. Acta **24**, 239 (1977).
- [31] I. V. Lipnitskii, N. M. Ksenofontova, A. B. Kovrikov, A. M. Prima u. D. S. Umreiko, Koord. Khim. **1**, 220 (1975).
- [32] A. v. Zelewsky, Helv. Chim. Acta **51**, 803 (1968).
- [33] J. A. Creighton u. K. J. Timmins, Proc. Int. Conf. Raman Spectrosc. 5th, 122 (1976).
- [34] R. G. Kidd u. R. J. Goodfellow, in R. K. Harris u. B. E. Mann (Hrsg.): NMR and the Periodic Table, Academic Press, London 1978.
- [35] S. J. S. Kerrison u. P. J. Sadler, J. Magn. Reson. **31**, 321 (1978).
- [36] I. M. Ismail, S. J. S. Kerrison u. P. J. Sadler, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1980**, 1175.
- [37] W. Preetz, Fortschr. Chem. Forsch. **11**, 375 (1969).
- [38] H. Homborg u. W. Preetz, Spectrochim. Acta **32 A**, 709 (1976).
- [39] H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem. **460**, 17 (1980).