

# Normalkoordinatenanalyse der $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ -markierten Fluoro-Chloro-Platinat(IV), $\text{Cs}_2[\text{PtF}_n\text{Cl}_{6-n}]$ , $n = 0-6$

Normal Coordinate Analysis of the  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$  Labelled Fluoro-Chloro-Platinates(IV),  $\text{Cs}_2[\text{PtF}_n\text{Cl}_{6-n}]$ ,  $n = 0-6$

P. Erhöfer und W. Preetz\*

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel, Olshausenstraße 40, D-2300 Kiel

Z. Naturforsch. **44b**, 1214–1220 (1989); eingegangen am 8. Mai 1989

Normal Coordinate Analysis, *trans* Influence, Fluoro-Chloro-Platinates, Isotopomers

Normal coordinate analyses for all compounds of the two series  $\text{Cs}_2[\text{PtF}_n^{35}\text{Cl}_{6-n}]$  and  $\text{Cs}_2[\text{PtF}_n^{37}\text{Cl}_{6-n}]$ ,  $n = 0-6$ , including the geometric isomers for  $n = 2, 3, 4$  have been performed, based on a general valence force field. The excellent agreement of calculated and observed frequencies confirms the assignments of the vibrational spectra. Due to the stronger *trans* influence of Cl compared to F in all asymmetric F–Pt–Cl axes the Pt–Cl bonds are strengthened and the Pt–F bonds are weakened, as indicated by valence force constants for Pt–Cl approximately 20% higher, for Pt–F 20% lower, compared with the values calculated for symmetric Cl–Pt–Cl and F–Pt–F axes, respectively. The contour of the Raman line  $\nu_2$  ( $E_g, O_h$ ) of  $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$  is explained by the superposition of the calculated spectra for the six most frequent isotopomers  $\text{Cs}_2[\text{Pt}^{35}\text{Cl}_n^{37}\text{Cl}_{6-n}]$  present in mixtures with natural abundance of Cl isotopes (75.53%  $^{35}\text{Cl}$ , 24.47%  $^{37}\text{Cl}$ ) by statistical distribution on the octahedron sites.

## Einleitung

Die kürzliche Darstellung aller Isotopomeren der Systeme  $\text{Cs}_2[\text{PtF}_n^{35}\text{Cl}_{6-n}]$  und  $\text{Cs}_2[\text{PtF}_n^{37}\text{Cl}_{6-n}]$ ,  $n = 0-5$ , und die Messung der hochaufgelösten IR- und Tieftemperatur-Raman-Spektren hat die sehr genaue Bestimmung von Isotopenverschiebungen ermöglicht. Durch Vergleich der beobachteten mit den nach der Teller-Redlich-Produktregel berechneten Werten ist die eindeutige Zuordnung der Valenz- und fast aller Deformationsschwingungen erreicht worden [1, 2].

Die vorliegenden vollständigen Frequenzsätze der mit Cl-Isotopen markierten Gemischtligandkomplexanionen unterschiedlicher Punktsymmetrien bieten eine solide Grundlage für Kraftkonstanten- und Schwingungsberechnungen. Der aus charakteristischen Bandenverschiebungen bereits früher qualitativ abgeleitete *trans*-Einfluß unterschiedlicher Liganden sollte durch die Änderung der Kraftkonstanten quantitativ zu beschreiben sein. Des weiteren können unter Verwendung der Kraftfelder auch die Schwingungsspektren von präparativ nicht oder schwer zugänglichen Isotopomeren des Typs  $[\text{PtF}_n(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl})_{6-n}]^{2-}$  berechnet werden, die die kom-

plizierten Bandenkonturen der Fluoro-Chloro-Platinat(IV) mit natürlichem Cl-Isotopengemisch bedingen [1, 2].

## Strukturparameter und Symmetrie

An den gemischten Fluoro-Chloro-Platinaten(IV) sind bisher keine Röntgenstrukturuntersuchungen durchgeführt worden. Für die Berechnungen wird davon ausgegangen, daß die Bindungslängen an symmetrisch koordinierten Achsen denen in  $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$  mit 234 pm [3] bzw. denen in  $\text{Cs}_2[\text{PtF}_6]$  mit 194 pm [4] entsprechen. Der wechselseitige Ligandeneinfluß an unsymmetrischen F–Pt–Cl-Achsen wird gemäß den Ergebnissen von röntgenographischen Messungen an *cis*- und *trans*- $\text{Rb}_2[\text{OsCl}_4\text{I}_2]$  [5] für den Pt–Cl-Abstand durch eine 5-proz. Verkürzung (222 pm) und für Pt–F durch eine Aufweitung der Bindungslänge um 5% (204 pm) berücksichtigt. Alle Winkel benachbarter Liganden zum zentralen Pt werden zu  $90^\circ$  angenommen.

Aus der Analyse der an anderer Stelle veröffentlichten IR- und Raman-Spektren aller Spezies der Reihe  $\text{Cs}_2[\text{PtF}_n\text{Cl}_{6-n}]$ ,  $n = 0-6$  ( $n = 2a, 4a \triangleq \textit{cis}$ ,  $3a \triangleq \textit{fac}$ ;  $n = 2b, 4b \triangleq \textit{trans}$ ,  $3b \triangleq \textit{mer}$ ) [1, 2], insbesondere der Auswahlregeln und der Intensitätsverhältnisse der Banden, folgt, daß sich diese entsprechend einer früher gegebenen Übersicht für oktaedrische Gemischtligandkomplexe der allgemeinen Formel

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Wilhelm Preetz.

[MX<sub>n</sub>Y<sub>6-n</sub>] interpretieren lassen [6]. Es handelt sich demnach um eine Komplexreihe absteigender Symmetrie, deren Glieder im einzelnen zu den Punktgruppen O<sub>h</sub> (**0**), D<sub>4h</sub> (**2b**, **4b**), C<sub>4v</sub> (**1**, **5**), C<sub>3v</sub> (**3a**) und C<sub>2v</sub> (**2a**, **3a**, **4a**) gehören. Das im K<sub>2</sub>[GeF<sub>6</sub>]-Typ mit D<sub>3d</sub>-Symmetrie kristallisierende Hexafluoroplatinat (**6**) [7, 8] wird aus Gründen der Systematik entsprechend der Punktgruppe O<sub>h</sub> behandelt.

### Normalkoordinatenanalyse

Die Normalkoordinatenanalysen werden auf der Grundlage des allgemeinen Valenzkraftfeldes nach der Wilsonschen GF-Matrizenmethode mit einem modifizierten Schachtschneider-Programm durchgeführt [9]. Die eingegebenen kartesischen Koordinaten der 7 Atome werden zunächst in die Matrix der 18 inneren Koordinaten (6 Bindungs- und 12 Winkel-

änderungen) des Oktaeders transformiert. Daraus folgt durch Verknüpfung mit den reziproken Massen die Matrix der kinetischen Energie G. Für die F-Matrix werden zunächst nur für die Elemente der Hauptdiagonalen Werte aus den Valenz- und Deformationskraftkonstanten bekannter regulärer oktaedrischer Hexahalogenometallate abgeschätzt [10]. Die Lösung des Eigenwertproblems nach der GF-Matrixmethode liefert das Erwartungsspektrum und die Amplituden der schwingenden Atome, ausgegeben in kartesischen Koordinaten. Durch systematische Bestimmung der Frequenzverschiebungen, die sich durch Änderung der Eingangskraftkonstanten und durch die Einführung von Wechselwirkungskraftkonstanten ergeben, wird das Erwartungsspektrum an die beobachteten Werte angepaßt. Aus der Verteilung der potentiellen Energie folgt, daß nur geringe Kopplungen zwischen den Pt–F- und Pt–Cl-

Tab. I. Zuordnung der beobachteten (beob.) [2] und berechneten (ber.) Schwingungsfrequenzen  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] der mit <sup>35</sup>Cl (I) bzw. <sup>37</sup>Cl (II) markierten Komplexe Cs<sub>2</sub>[PtF<sub>n</sub>Cl<sub>6-n</sub>],  $n = 0-6$  (Numerierung und Schwingungsbilder in [6]) und berechnete Kraftkonstanten  $f$  [mdyn/Å] (Valenzkraftkonstanten:  $f_d$ ; Deformationskraftkonstanten:  $f_{dd}$ ; Wechselwirkungskraftkonstanten: Bindung mit Bindung, 90°:  $f_{dd}$ , Bindung mit Bindung, 180°:  $f_{dd'}$ , Winkel mit anliegendem Winkel in einer Ebene:  $f_{\alpha\alpha}$ , Winkel mit Winkel in einer senkrechten Ebene mit gemeinsamer Bindung:  $f_{\alpha\alpha'}$ , Winkel mit Winkel in einer senkrechten Ebene ohne gemeinsame Bindung:  $f_{\alpha\alpha''}$ , vgl. [11]); Cl' und F': Liganden in *trans*-Position zueinander.

Zuordnung	I		II		Kraftkonstanten			
	beob.	ber.	beob.	ber.				
Cs <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ], O <sub>h</sub>								
A <sub>1g</sub> $\nu_1$ $\nu_s$ (PtCl <sub>6</sub> )	338,9	338,94	329,5	329,66	$f_d$ (Cl)	1,87	$f_{\alpha}$ (ClCl)	0,25
E <sub>g</sub> $\nu_2$ $\nu$ (PtCl <sub>6</sub> )	315,9	315,95	307,1	307,30	$f_{dd'}$ (ClCl)	0,29	$f_{\alpha\alpha}$ (ClCl/ClCl)	0,05
T <sub>1u</sub> $\nu_3$ $\nu_{as}$ (ClPtCl)	334,0	333,19	326,5	327,31	$f_{dd}$ (ClCl)	0,0517		
$\nu_4$ $\pi$ (PtCl <sub>4</sub> )	186,2	185,94	182,0	181,68				
T <sub>2g</sub> $\nu_5$ $\delta_{sc}$ (PtCl <sub>4</sub> )	172,8	172,58	168,8	167,86				
T <sub>2u</sub> $\nu_6$ $\delta$ (PtCl <sub>4</sub> )	n. b.	155,28	n. b.	151,03				
Cs <sub>2</sub> [PtF <sub>6</sub> ], <i>pseudo</i> -O <sub>h</sub>								
A <sub>1g</sub> $\nu_1$ $\nu_s$ (PtF <sub>6</sub> )	590,7	590,90			$f_d$ (F)	3,40	$f_{\alpha}$ (FF)	0,31
E <sub>g</sub> $\nu_2$ $\nu$ (PtF <sub>6</sub> )	566,1	566,82			$f_{dd'}$ (FF)	0,3	$f_{\alpha\alpha}$ (FF,FF)	0,09
T <sub>1u</sub> $\nu_3$ $\nu_{as}$ (FPtF)	577,3 <sup>a</sup>	579,05			$f_{dd}$ (FF)	0,052		
$\nu_4$ $\pi$ (PtF <sub>4</sub> )	267,4 <sup>a</sup>	266,62						
T <sub>2g</sub> $\nu_5$ $\delta_{sc}$ (PtF <sub>4</sub> )	220,2	219,50						
T <sub>2u</sub> $\nu_6$ $\delta$ (PtCl <sub>4</sub> )	239,5 <sup>b</sup>	233,07						
<sup>a</sup> Mittelwerte aus $\nu_3' + \nu_3''$ bzw. $\nu_4' + \nu_4''$ (D <sub>3d</sub> );								
<sup>b</sup> beob. als $\nu_6''$ (D <sub>3d</sub> ) [1].								
<i>trans</i> -Cs <sub>2</sub> [PtF <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ], D <sub>4h</sub>								
A <sub>1g</sub> $\nu_1$ $\nu_s$ (PtF <sub>4</sub> )	567,4	567,42	567,5	567,42	$f_d$ (F)	3,25	$f_{\alpha}$ (FF)	0,31
$\nu_2$ $\nu_s$ (ClPtCl)	334,8	335,21	326,0	326,03	$f_d$ (Cl)	2,00	$f_{\alpha}$ (FCl)	0,29
A <sub>2u</sub> $\nu_3$ $\nu_{as}$ (ClPtCl)	357,1	357,57	352,4	353,22	$f_{dd'}$ (FF)	0,30	$f_{\alpha\alpha}$ (FCl/FCl)	0,08
$\nu_4$ $\pi$ (PtF <sub>4</sub> )	n. b.	262,70	n. b.	260,16	$f_{dd'}$ (ClCl)	0,315	$f_{\alpha\alpha}$ (FF/FF)	0,08
B <sub>1g</sub> $\nu_5$ $\nu$ (PtF <sub>4</sub> )	558,3	558,85	558,5	558,85	$f_{dd}$ (FF)	0,027		
B <sub>2g</sub> $\nu_6$ $\delta_{sc}$ (PtF <sub>4</sub> )	n. b.	228,52	n. b.	228,52				
B <sub>2u</sub> $\nu_7$ $\delta$ (PtF <sub>4</sub> )	n. b.	248,42	n. b.	248,42				
E <sub>g</sub> $\nu_8$ $\delta_{sc}$ (PtF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	200,2	197,79	197,9	196,33				
E <sub>u</sub> $\nu_9$ $\delta_{as}$ (FPtF)	565,3	564,47	565,3	564,47				
$\nu_{10}$ $\delta$ (FPtF)	252,2	254,23	252,7	254,13				
$\nu_{11}$ $\delta$ (ClPtCl)	174,0	167,77	170,1	164,20				

Tab. I. (Fortsetzung).

Zuordnung	I		II		Kraftkonstanten					
	beob.	ber.	beob.	ber.						
<i>trans</i> -Cs <sub>2</sub> [PtF <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ], D <sub>4h</sub>										
A <sub>1g</sub> ν <sub>1</sub> ν <sub>s</sub> (PtCl <sub>4</sub> )	339,7	339,89	329,1	330,58	f <sub>d</sub> (F)	3,13	f <sub>α</sub> (FCl)	0,29		
ν <sub>2</sub> ν <sub>s</sub> (FPtF)	549,7	549,50	549,7	549,50	f <sub>d</sub> (Cl)	2,03	f <sub>α</sub> (ClCl)	0,21		
A <sub>2u</sub> ν <sub>3</sub> ν <sub>as</sub> (FPtF)	554,4	555,10	554,5	555,09	f <sub>dd</sub> (FF)	0,25	f <sub>αα</sub> (FCl/FCl)	0,08		
ν <sub>4</sub> π(PtCl <sub>4</sub> )	186,2	185,92	182,5	182,76	f <sub>dd</sub> (ClCl)	0,23	f <sub>αα</sub> (ClCl/ClCl)	0,05		
B <sub>1g</sub> ν <sub>5</sub> ν(PtCl <sub>4</sub> )	322,5	322,29	312,5	313,47	f <sub>dd</sub> (ClCl)	0,06				
B <sub>2g</sub> ν <sub>6</sub> δ <sub>sc</sub> (PtCl <sub>4</sub> )	180,0	180,62	176,2	175,67						
B <sub>2u</sub> ν <sub>7</sub> δ(PtCl <sub>4</sub> )	n. b.	147,67	n. b.	143,63	a berechneter Wert [2].					
E <sub>g</sub> ν <sub>8</sub> δ <sub>sc</sub> (PtF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	186,0 <sup>a</sup>	185,90	184,6	184,53						
E <sub>u</sub> ν <sub>9</sub> ν <sub>as</sub> (ClPtCl)	344,1	344,24	338,6	339,19						
ν <sub>10</sub> δ(ClPtCl)	177,2	176,98	173,2	172,77						
ν <sub>11</sub> δ(FPtF)	247,3	250,78	246,8	249,26						
Cs <sub>2</sub> [PtF <sub>5</sub> Cl], C <sub>4v</sub>										
A <sub>1</sub> ν <sub>1</sub> ν <sub>s</sub> (PtF <sub>4</sub> )	576,8	576,63	576,5	576,62	f <sub>d</sub> (F)	3,33	f <sub>α</sub> (FF)	0,31		
ν <sub>2</sub> ν(PtF)	527,1	528,18	526,9	528,17	f <sub>d</sub> (F')	2,86	f <sub>α</sub> (FF')	0,28		
ν <sub>3</sub> ν(PtCl)	377,6	378,56	369,3	370,91	f <sub>d</sub> (Cl')	2,43	f <sub>α</sub> (FCl')	0,32		
ν <sub>4</sub> π(PtF <sub>4</sub> )	269,1	269,00	268,6	267,86	f <sub>dd</sub> (FF)	0,30	f <sub>αα</sub> (FF/FF)	0,08		
B <sub>1</sub> ν <sub>5</sub> ν(PtF <sub>4</sub> )	565,2	563,15	565,1	563,15	f <sub>dd</sub> (FCl)					
ν <sub>6</sub> δ(PtF <sub>4</sub> )	n. b.	242,13	n. b.	242,13	f <sub>dd</sub> (FF)	0,04	f <sub>αα</sub> (FF'/FF')	0,09		
B <sub>2</sub> ν <sub>7</sub> δ <sub>sc</sub> (PtF <sub>4</sub> )	227,5	228,52	227,6	228,52	f <sub>dd</sub> (F'F')					
E ν <sub>8</sub> ν <sub>as</sub> (FPtF)	570,8	572,29	571,1	572,28	f <sub>dd</sub> (FCl')					
ν <sub>9</sub> δ(FPtF)	259,1	258,80	259,4	258,65						
ν <sub>10</sub> δ(FPtF <sub>2</sub> )	205,3	205,22	204,6	204,45						
ν <sub>11</sub> δ(ClPtF <sub>2</sub> )	191,6	192,07	189,2	190,30						
Cs <sub>2</sub> [PtFCl <sub>5</sub> ], C <sub>4v</sub>										
A <sub>1</sub> ν <sub>1</sub> ν <sub>s</sub> (PtCl <sub>4</sub> )	333,9	331,47	324,8	322,62	f <sub>d</sub> (F')	2,66	f <sub>α</sub> (F'Cl)	0,23		
ν <sub>2</sub> ν(PtCl)	358,8	358,23	349,4	350,02	f <sub>d</sub> (Cl)	1,90	f <sub>α</sub> (ClCl)	0,25		
ν <sub>3</sub> ν(PtF)	510,2	510,12	509,8	510,06	f <sub>d</sub> (Cl')	2,18	f <sub>α</sub> (ClCl')	0,29		
ν <sub>4</sub> π(PtCl <sub>4</sub> )	186,2	185,77	181,6	182,04	f <sub>dd</sub> (ClCl)	0,3	f <sub>αα</sub> (ClCl/ClCl)	0,05		
B <sub>1</sub> ν <sub>5</sub> ν(PtCl <sub>4</sub> )	319,3	317,74	309,7	309,04	f <sub>dd</sub> (F'Cl')	0,25	f <sub>αα</sub> (F'Cl'/F'Cl')	0,03		
ν <sub>6</sub> δ(PtCl <sub>4</sub> )	n. b.	150,94	n. b.	146,80	f <sub>dd</sub> (F'Cl)					
B <sub>2</sub> ν <sub>7</sub> δ <sub>sc</sub> (PtCl <sub>4</sub> )	177,3	176,65	172,0	171,81	f <sub>dd</sub> (Cl'Cl)	0,06	f <sub>αα</sub> (Cl'Cl/Cl'Cl)	0,03		
ν <sub>8</sub> ν <sub>as</sub> (ClPtCl)	338,1	337,25	330,5	331,55	f <sub>dd</sub> (ClCl)					
ν <sub>9</sub> δ(ClPtCl)	167,3	167,53	162,5	163,38						
ν <sub>10</sub> δ(ClPtCl <sub>2</sub> )	203,0 <sup>a</sup>	203,10	200,5	197,91	a berechnete Werte [2].					
ν <sub>11</sub> δ(FPtCl <sub>2</sub> )	218,5	220,24	216,5 <sup>a</sup>	218,83						
<i>fac</i> -Cs <sub>2</sub> [PtF <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ], C <sub>3v</sub>										
A <sub>1</sub> ν <sub>1</sub> ν <sub>s</sub> (PtF <sub>3</sub> )	537,1	536,04	536,7	535,86	f <sub>d</sub> (F')	2,65	f <sub>α</sub> (F'F')	0,12		
ν <sub>2</sub> ν <sub>s</sub> (PtCl <sub>3</sub> )	380,0	378,40	369,6	370,05	f <sub>d</sub> (Cl')	2,43	f <sub>α</sub> (F'Cl')	0,23		
ν <sub>3</sub> δ(PtF <sub>3</sub> )	258,9	259,09	259,0	258,48	f <sub>dd</sub> (Cl'Cl')	0,05	f <sub>α</sub> (Cl'Cl')	0,20		
ν <sub>4</sub> δ(PtCl <sub>3</sub> )	176,0	177,18	172,2	173,28	f <sub>dd</sub> (F'F')	0,05	f <sub>αα</sub> (F'F'/F'F')	0,06		
A <sub>2</sub> ν <sub>5</sub> δ <sub>t</sub> (PtF <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> )	n. b.	163,15	n. b.	161,76						
E ν <sub>6</sub> ν <sub>as</sub> (PtF <sub>3</sub> )	505,1	505,55	504,5	505,33						
ν <sub>7</sub> ν <sub>as</sub> (PtCl <sub>3</sub> )	367,4	367,52	358,2	359,56						
ν <sub>8</sub> δ(PtF <sub>3</sub> )	223,8	225,43	224,0	223,74						
ν <sub>9</sub> δ(PtCl <sub>3</sub> )	n. b.	123,40	n. b.	121,57						
ν <sub>10</sub> δ <sub>r</sub> (PtF <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> )	221,0	220,65	219,0	217,75						

Valenzschwingungen und noch weniger mit den Deformationsschwingungen bestehen. Durch die weitgehende Unabhangigkeit der Valenz- und Deformationskraftkonstanten ist die Anpassung der Valenzschwingungen auch der niedersymmetrischen Spe-

zies unproblematisch. Fur die Zuordnung und Berechnung der in einem engen Bereich auftretenden Deformationsschwingungen kommt den charakteristischen Isotopeneffekten entscheidende Bedeutung zu [2]. Fur alle Valenzschwingungen wird eine ausge-

Tab. I. (Fortsetzung).

Zuordnung	I		II		Kraftkonstanten					
	beob.	ber.	beob.	ber.						
<i>mer</i> -Cs <sub>2</sub> [PtF <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ], C <sub>2v</sub>										
A <sub>1</sub>	$\nu_1$	$\nu_s(\text{FPtF})$	555,7	554,36	555,8	554,36	$f_d(\text{F})$	3,12	$f_a(\text{FF}')$	0,23
	$\nu_2$	$\nu(\text{PtF})$	501,7	502,83	501,8	502,51	$f_d(\text{F}')$	2,50	$f_a(\text{FCl})$	0,26
	$\nu_3$	$\nu_s(\text{ClPtCl})$	342,5 <sup>a</sup>	341,31	333,3 <sup>a</sup>	331,96	$f_d(\text{Cl})$	2,08	$f_a(\text{F}'\text{Cl})$	0,19
	$\nu_4$	$\nu(\text{PtCl})$	380,3	380,43	371,9	372,33	$f_d(\text{Cl}')$	2,56	$f_a(\text{FCl}')$	0,35
	$\nu_5$	$\delta(\text{FPtF})$	251,7	255,42	251,0	254,85	$f_{dd}(\text{ClCl})$	} 0,32	$f_a(\text{ClCl}')$	0,29
	$\nu_6$	$\delta(\text{ClPtCl})$	180,8	160,57	176,1	156,95	$f_{dd}(\text{FF})$		$f_a(\text{F}'\text{F}'\text{F})$	0,09
A <sub>2</sub>	$\nu_7$	$\delta_{sc}(\text{PtF}_2\text{Cl}_2)$	192,3	191,08	190,8	189,68			$f_{aa}(\text{F}'\text{F}'\text{Cl}')$	} 0,08
B <sub>1</sub>	$\nu_8$	$\nu_{as}(\text{FPtF})$	549,5	549,34	549,2	549,33			$f_{aa}(\text{FCl}'/\text{FCl}')$	
	$\nu_9$	$\delta(\text{ClPtCl})$	164,1	145,03	160,1	141,83			$f_{aa}(\text{FCl}'\text{FCl})$	} 0,05
	$\nu_{10}$	$\delta(\text{FPtCl})$	n. b.	183,18	n. b.	181,34			$f_{aa}(\text{F}'\text{Cl}'\text{F}'\text{Cl})$	
B <sub>2</sub>	$\nu_{11}$	$\delta_{sc}(\text{PtF}_2\text{Cl}_2)$	182,3	181,49	179,7	180,42			$f_{aa}(\text{F}'\text{Cl}'\text{ClCl}')$	} 0,04
	$\nu_{12}$	$\nu_{as}(\text{ClPtCl})$	358,8	353,11	351,1	347,26			$f_{aa}(\text{ClCl}'/\text{ClCl}')$	
	$\nu_{13}$	$\delta(\text{FPtF})$	228,1	231,63	227,7	230,40				
	$\nu_{14}$	$\delta(\text{FPtCl})$	n. b.	194,46	n. b.	191,78				
B <sub>1</sub>	$\nu_{15}$	$\delta_{sc}(\text{PtF}_2\text{Cl}_2)$	217,0	218,69	216,5	215,91				
<i>cis</i> -Cs <sub>2</sub> [PtF <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ], C <sub>2v</sub>										
A <sub>1</sub>	$\nu_1$	$\nu_s(\text{FPtF})$	564,8	564,85	564,8	564,84	$f_d(\text{F})$	3,27	$f_a(\text{FF}')$	0,30
	$\nu_2$	$\nu_s(\text{PtF}_2)$	521,9	521,27	521,8	521,10	$f_d(\text{F}')$	2,68	$f_a(\text{F}'\text{F}')$	0,29
	$\nu_3$	$\nu_s(\text{PtCl}_2)$	377,8	378,18	367,6	370,23	$f_d(\text{Cl}')$	2,45	$f_a(\text{FCl}')$	0,28
	$\nu_4$	$\delta(\text{FPtF})$	262,5	258,02	262,3	257,20	$f_{dd}(\text{FF})$	0,29	$f_a(\text{F}'\text{Cl}')$	0,26
	$\nu_5$	$\delta(\text{PtF}_2)$	231,8	229,55	231,8	229,46	$f_{dd}(\text{Cl}'\text{Cl}')$	} 0,05	$f_a(\text{Cl}'\text{Cl}')$	0,33
	$\nu_6$	$\delta(\text{PtCl}_2)$	185,8	184,01	181,4	179,54	$f_{dd}(\text{Cl}'\text{F})$		$d^2f_{aa}$	0,31
A <sub>2</sub>	$\nu_7$	$\delta_t(\text{PtF}_2)$	217,0	228,95	217,2	228,95	$f_{dd}(\text{Cl}'\text{F}')$		$d^2f_{aa'}$	0,23
	$\nu_8$	$\delta_t(\text{PtCl}_2)$	192,2	177,44	189,6	174,72	$f_{dd}(\text{F}'\text{F})$		$d^2f_{aa''}$	0,24
B <sub>1</sub>	$\nu_9$	$\nu_{as}(\text{FPtF})$	566,9	567,12	566,8	567,11	$f_{dd}(\text{F}'\text{F}')$			
	$\nu_{10}$	$\delta_w(\text{PtF}_2)$	236,9	242,99	236,6	242,82				
	$\nu_{11}$	$\delta_w(\text{PtCl}_2)$	175,5	195,55	173,6	193,38				
B <sub>2</sub>	$\nu_{12}$	$\nu_{as}(\text{PtF}_2)$	516,5	517,08	516,3	516,80				
	$\nu_{13}$	$\nu_{as}(\text{PtCl}_2)$	371,3	369,87	362,3	362,13				
	$\nu_{14}$	$\delta(\text{FPtF})$	246,4	256,01	246,4	255,29				
	$\nu_{15}$	$\delta_t(\text{PtF}_2\text{Cl}_2)$	207,4	205,63	205,3	204,07				
<i>cis</i> -Cs <sub>2</sub> [PtF <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ], C <sub>2v</sub>										
A <sub>1</sub>	$\nu_1$	$\nu_s(\text{ClPtCl})$	332,4	332,82	322,0	323,76	$f_d(\text{F}')$	2,67		
	$\nu_2$	$\nu_s(\text{PtCl}_2)$	368,2	368,57	358,0	360,20	$f_d(\text{Cl})$	2,00		
	$\nu_3$	$\nu_s(\text{PtF}_2)$	520,5	520,38	520,3	520,36	$f_d(\text{Cl}')$	2,31		
	$\nu_4$	$\delta(\text{ClPtCl})$	n. b.		n. b.		$f_{dd}(\text{FCl})$	0,20		
	$\nu_5$	$\delta(\text{PtCl}_2)$	175,8		172,4		$f_{dd}(\text{ClCl})$	0,30		
	$\nu_6$	$\delta(\text{PtF}_2)$	231,4		231,0		$f_{dd}(\text{Cl}'\text{Cl}')$	} 0,04		
A <sub>2</sub>	$\nu_7$	$\delta_t(\text{PtCl}_2)$	n. b.		n. b.		$f_{dd}(\text{Cl}'\text{Cl}')$			
	$\nu_8$	$\delta_t(\text{PtF}_2)$	n. b.		n. b.		$f_{dd}(\text{F}'\text{Cl})$			
B <sub>1</sub>	$\nu_9$	$\nu_{as}(\text{ClPtCl})$	345,80	345,55	340,4	339,64	$f_{dd}(\text{F}'\text{Cl}')$			
	$\nu_{10}$	$\delta_w(\text{PtCl}_2)$	n. b.		n. b.		$f_{dd}(\text{F}'\text{F}')$			
	$\nu_{11}$	$\delta_w(\text{PtF}_2)$	n. b.		n. b.					
B <sub>2</sub>	$\nu_{12}$	$\nu_{as}(\text{PtCl}_2)$	363,1	361,37	353,5	353,27				
	$\nu_{13}$	$\nu_{as}(\text{PtF}_2)$	502,1	502,64	501,9	502,62				
	$\nu_{14}$	$\delta(\text{ClPtCl})$	n. b.		n. b.					
	$\nu_{15}$	$\delta_t(\text{PtF}_2\text{Cl}_2)$	207,0		204,7					

n. b. = nicht beobachtet.

zeichnete, für die meisten Deformationsschwingungen eine gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Frequenzen der beiden Reihen der mit <sup>35</sup>Cl- und <sup>37</sup>Cl-markierten Fluoro-Chloro-Platinate(IV) erreicht, wie die Zusammen-

stellung in Tab. I zeigt. Lediglich bei *cis*-Cs<sub>2</sub>[PtF<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>], von dem sechs Schwingungen nicht zu beobachten waren, ist auf die Berechnung der Deformationsschwingungen verzichtet worden.

d = gemittelte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ].

### Kraftkonstanten und *trans*-Einfluß

Aus der Zusammenstellung der Valenzkraftkonstanten in Tab. II folgt, daß diese je nach Koordination der Oktaederachsen in vier charakteristischen Bereichen liegen. Für alle Spezies mit symmetrischen Cl–Pt–Cl-Achsen erhält man als Mittelwert von  $f_d(\text{Cl})$  1,98, für F–Pt–F-Achsen  $f_d(\text{F})$  zu 3,25 mdyn/Å. Als Folge der erheblich veränderten Bindungsverhältnisse an unsymmetrischen Cl'–Pt–F'-Achsen (' kennzeichnet zueinander *trans*-ständige F- und Cl-Liganden) ergibt sich für  $f_d(\text{Cl}')$  mit 2,39 mdyn/Å ein um etwa 20% höherer Wert als für  $f_d(\text{Cl})$ , während  $f_d(\text{F}')$  mit 2,69 mdyn/Å gegenüber  $f_d(\text{F})$  um etwa 20% erniedrigt ist. Diese als *trans*-Einfluß bezeichnete wechselseitige Wirkung, die gegenüberstehende Liganden aufeinander ausüben, hat demnach eine Festigung der Pt–Cl'- und eine Lockerung der Pt–F'-Bindungen zur Folge. Die Änderungen der Kraftkonstanten sind ein quantitatives Maß für die Änderung der Bindungsstärke, die in den Verschiebungen der entsprechenden Valenzschwingungen qualitativ zum Ausdruck kommt. Alle vier Bindungstypen liegen in *mer*-Cs<sub>2</sub>[PtF<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] nebeneinander vor. Der *trans*-Einfluß hat in diesem Fall zur Folge, daß  $f_d(\text{Cl}') > f_d(\text{F}')$  ist.

Tab. II. Valenzkraftkonstanten  $f_d$  [mdyn/Å] der Fluoro-Chloro-Platinate(IV), vgl. Tab. I.

	$f_d(\text{Cl})$	$f_d(\text{Cl}')$	$f_d(\text{F})$	$f_d(\text{F}')$
Cs <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]	1,87	–	–	–
Cs <sub>2</sub> [PtF <sub>6</sub> ]	–	–	3,40	–
<i>trans</i> -Cs <sub>2</sub> [PtF <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ]	2,03	–	3,13	–
<i>trans</i> -Cs <sub>2</sub> [PtF <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]	2,00	–	3,25	–
Cs <sub>2</sub> [PtFCl <sub>5</sub> ]	1,90	2,18	–	2,66
Cs <sub>2</sub> [PtF <sub>3</sub> Cl]	–	2,43	3,33	2,86
<i>fac</i> -Cs <sub>2</sub> [PtF <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ]	–	2,43	–	2,65
<i>mer</i> -Cs <sub>2</sub> [PtF <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ]	2,08	2,56	3,12	2,50
<i>cis</i> -Cs <sub>2</sub> [PtF <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ]	2,00	2,31	–	2,67
<i>cis</i> -Cs <sub>2</sub> [PtF <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]	–	2,45	3,27	2,68
Mittelwert	1,98	2,39	3,25	2,67

Der thermodynamisch begründete, die Bindungsfestigkeit beeinflussende *trans*-Einfluß kann auch als kinetisches Phänomen wirksam werden. Als *trans*-Effekt ist er für Ligandensubstitutionen zur gezielten Darstellung von Gemischtligandkomplexen von großer Bedeutung [12, 13].

Während durch den *trans*-Einfluß gerade die Valenzkraftkonstanten der Bindungen an unsymmetrischen Achsen stark beeinflusst werden, ist für die

Schwingungskopplung das Gegenteil der Fall. Für alle F–Pt–Cl-Achsen zeigt die Verteilung der potentiellen Energie, daß die Pt–F- und Pt–Cl-Schwingungen praktisch unabhängig erfolgen, so daß gilt  $f_{dd'} = 0$ . Für symmetrische Achsen Cl–Pt–Cl und F–Pt–F liegen dagegen die Wechselwirkungskraftkonstanten bei 0,2–0,3 mdyn/Å. Die Wechselwirkungskraftkonstanten zwischen gleichartigen nachbarständigen Bindungen  $f_{dd}$  sind zwar mit Werten zwischen 0,04 und 0,11 mdyn/Å sehr klein, von diesen hängt aber die geringe Aufspaltung von  $\nu_1/\nu_2$  (O<sub>h</sub>),  $\nu_1/\nu_5$  (D<sub>4h</sub> und C<sub>4v</sub>) und  $\nu_1/\nu_6$  bzw.  $\nu_2/\nu_7$  (C<sub>3v</sub>) ab.

Verglichen mit den Valenzkraftkonstanten weisen alle Deformations- und Wechselwirkungskraftkonstanten nur kleine Werte auf, und generelle Abhängigkeiten von der Symmetrie und Struktur sind nicht erkennbar. Den relativ größten Beitrag liefern als Elemente der Hauptdiagonalen der F-Matrix die Deformationskraftkonstanten  $f_a$  mit Werten zwischen 0,12 und 0,35 mdyn/Å. Von den Nichtdiagonalgliedern beeinflussen einige nur geringfügig gewisse Deformationsschwingungen. Das gilt für alle Wechselwirkungskraftkonstanten zwischen Bindungen und Winkeln und für den größten Teil der Winkel-Winkel-Beziehungen. Alle in Tab. I nicht explizit aufgeführten Wechselwirkungselemente sind daher Null gesetzt worden.

Für **0**, **1**, **2b**, **3b**, **4b**, **5** und **6** wird die Anpassung der Scherenschwingungen nur erreicht, wenn zwischen zwei anliegenden Winkeln in der Ebene die Wechselwirkungskonstante  $f_{aa}$  mit ungefähr 0,1 mdyn/Å eingeführt wird. Im Falle von **3a** führt die Rechnung zu einer guten Übereinstimmung mit den gemessenen Frequenzen, wenn Wechselwirkungskonstanten  $f_{aa'}$  zwischen zwei senkrecht zueinander stehenden Winkeln mit einer gemeinsamen Bindung berücksichtigt werden. Bei **4a** wird ein befriedigendes Ergebnis nur erreicht, wenn man zusätzlich auch die Wechselwirkung  $f_{aa''}$  zwischen senkrecht stehenden Winkeln ohne gemeinsame Bindung heranzieht.

### Spektrenberechnung

Wenn die ermittelten Kraftkonstantensätze die Potentialfelder für die verschiedenen Fluoro-Chloro-Platinate(IV) richtig beschreiben, müssen sich neben den Schwingungsspektren der ausschließlich mit  $^{35}\text{Cl}$  bzw.  $^{37}\text{Cl}$  markierten Komplexionen auch diejenigen aller Isotopomeren berechnen lassen, in denen beide Cl-Isotope nebeneinander vorliegen. Für die wenigen

bisher dargestellten Verbindungen, die  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{37}\text{Cl}$  in definierter sterischer Anordnung enthalten, z. B. *mer*- $\text{Cs}_2[\text{PtF}_3^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}]^*$  und *mer*- $\text{Cs}_2[\text{PtF}_3^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}]^*$  sowie *trans*- $\text{Cs}_2[\text{PtF}_4^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}]^*$  (\* kennzeichnet *trans*-ständige Cl-Isotope), ergibt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Spektren [2].

Besonderes Interesse verdienen die bisher nicht dargestellten Isotopomeren des Typs  $[\text{Pt}^{35}\text{Cl}_n^{37}\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$ ,  $n = 0-6$ , von denen die Spezies mit  $n = 2, 3, 4$  Paare geometrischer Isomere bilden. Unter der begründeten Annahme der statistischen Verteilung von  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{37}\text{Cl}$  auf die Oktaederpositionen im Hexachloroplatinat(IV) ergibt sich für das natürliche Isotopengemisch (75,53%  $^{35}\text{Cl}$ , 24,47%  $^{37}\text{Cl}$ ) die in Tab. III wiedergegebene Verteilung der Isotopomeren.

Tab. III. Häufigkeitsverteilung der Isotopomeren  $[\text{Pt}^{35}\text{Cl}_n^{37}\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$ ,  $n = 0-6$ , in natürlichem Hexachloroplatinat(IV),  $^{35}\text{Cl}:^{37}\text{Cl} = 75,53:24,47$ .

$[\text{Pt}^{35}\text{Cl}_6]^{2-}$	18,57%
$[\text{Pt}^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}]^{2-}$	36,09%
<i>cis</i> - $[\text{Pt}^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}_2]^{2-}$	23,38%
<i>trans</i> - $[\text{Pt}^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}_2]^{2-}$	5,85%
<i>fac</i> - $[\text{Pt}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}_3]^{2-}$	5,05%
<i>mer</i> - $[\text{Pt}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}_3]^{2-}$	7,58%
<i>cis</i> - $[\text{Pt}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_4]^{2-}$	2,45%
<i>trans</i> - $[\text{Pt}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_4]^{2-}$	0,61%
$[\text{Pt}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_5]^{2-}$	0,40%
$[\text{Pt}^{37}\text{Cl}_6]^{2-}$	0,02%

Die unter Verwendung der Kraftkonstanten von  $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$ , Tab. I, für die 6 häufigsten Spezies berechneten Raman-aktiven Valenzschwingungen  $\nu_1$  und  $\nu_2$  sind in Abb. 1 zusammengestellt. Dabei sind die Intensitäten und Halbwertsbreiten der Signale entsprechend den Gehalten und in dem für  $\text{Cs}_2[\text{Pt}^{35}\text{Cl}_6]$  bzw.  $\text{Cs}_2[\text{Pt}^{37}\text{Cl}_6]$  gefundenen Verhältnis gewählt worden. Die gute Übereinstimmung der addierten Spektren mit dem experimentellen Raman-Spektrum zeigt, daß die nur bei tiefer Temperatur beobachtbare Feinstruktur der Bande bei 310–315  $\text{cm}^{-1}$  auf die Aufspaltung der entarteten  $\nu_2(\text{E}_g)$ -Schwingung in den niedersymmetrischen Isotopomeren zurückgeführt werden muß. Diese ergibt sich je nach Punktsymmetrie der einzelnen Spezies entsprechend der gruppentheoretischen Erwartung. Auch die sehr schwache Bande bei 328,1  $\text{cm}^{-1}$  beruht auf der Anwesenheit von nicht zentrosymmetrischen Isotopo-

meren, bei denen die IR-Schwingung  $\nu_3(\text{T}_{1u}, \text{O}_h)$  geringe Raman-Aktivität aufweist. Eine noch bessere Annäherung des aus den Inkrementen der häufigsten Isotopomeren berechneten Gesamtspektrums

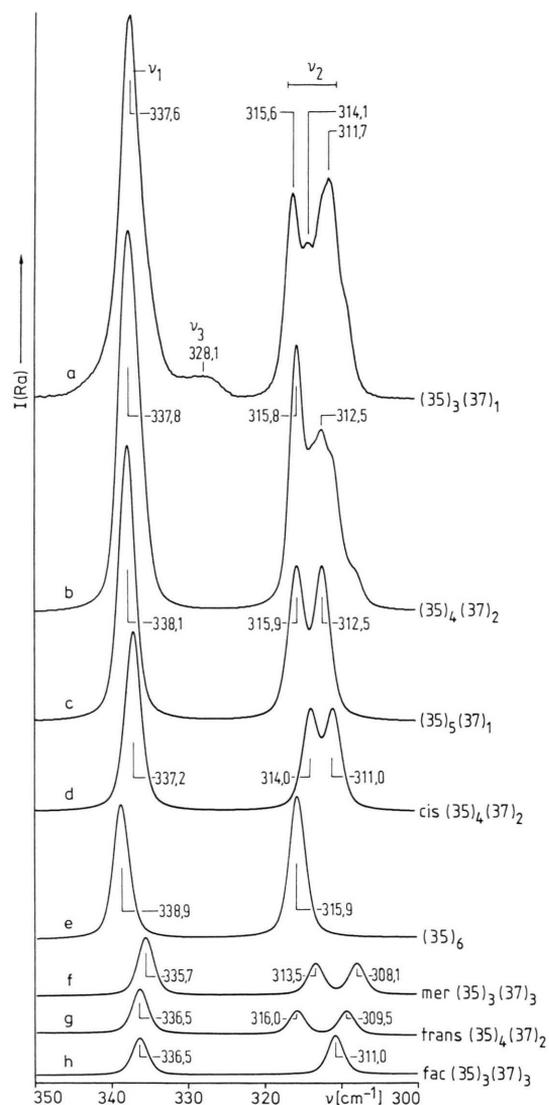


Abb. 1. Raman-Spektren von  $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$ .

a) Bei 80 K gemessenes Spektrum mit natürlichem Cl-Isotopenverhältnis [1]. c)–h) Für reine Isotopomere entsprechend der Häufigkeit (Tab. III) berechnete Spektren: c)  $\text{Cs}_2[\text{Pt}^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}]$ , d) *cis*- $\text{Cs}_2[\text{Pt}^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}_2]$ , e)  $\text{Cs}_2[\text{Pt}^{35}\text{Cl}_6]$ , f) *mer*- $\text{Cs}_2[\text{Pt}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}_3]$ , g) *trans*- $\text{Cs}_2[\text{Pt}^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}_2]$ , h) *fac*- $\text{Cs}_2[\text{Pt}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}_3]$ . b) Durch Überlagerung von c)–h) berechnetes Spektrum für natürliche Cl-Isotopenverteilung. Berechnungen mit Gauß-Lorentz-Kurven (1:1) und Halbwertsbreiten der Banden von 2,5  $\text{cm}^{-1}$ .

an die Kontur der gemessenen Bande dürfte erreicht werden, wenn für die Intensitäten der aus  $\nu_2$  in den Punktgruppen  $D_{4h}$ ,  $C_{4v}$  und  $C_{2v}$  hervorgehenden bei-

den Komponenten auf Grund von Messungen die wahren und nicht, wie hier geschehen, gleiche Werte eingesetzt werden.

- 
- [1] W. Preetz und P. Erhöfer, *Z. Naturforsch.* **44b**, 412 (1989).  
[2] P. Erhöfer und W. Preetz, *Z. Naturforsch.* **44b**, 619 (1989).  
[3] G. Engel, *Z. Kristallogr.* **90**, 341 (1935).  
[4] L. Grosse und R. Hoppe, *Naturwissenschaften* **69**, 447 (1982).  
[5] A. K. Dé, Dissertation, Karlsruhe (1972).  
[6] W. Preetz, D. Ruf und D. Tensfeldt, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1100 (1984).  
[7] M. A. Hepworth, P. L. Robinson und G. J. Westland, *J. Chem. Soc.* **1958**, 611.  
[8] A. P. Lane und D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 2942.  
[9] D. F. McIntosh und M. R. Peterson, QCPE Nr. QCMP 012 Department of Chemistry, Indiana University, IN.  
[10] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, New York (1986).  
[11] J. R. Ferraro und J. S. Ziomek, *Introductory Group Theory and Its Application to Molecular Structure*, Plenum Press, New York (1969).  
[12] W. Preetz, H. J. Walter und E. W. Fries, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **402**, 169, 180 (1973).  
[13] W. Preetz und H.-D. Zerbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **479**, 7, 17 (1981).