

Kresoxyacetatokupfer(II)-Komplexe

Cresoxyacetatocopper(II)-Complexes

J. KRÁTSMÁR-ŠMOGROVIČ, V. SERESSOVÁ, O. ŠVAJLENOVÁ,
M. BLAHOVÁ und F. ŠERŠEN

Lehrstuhl für anorganische und
organische Chemie der Pharmazeutischen

Fakultät und Wissenschaftliches Forschungsinstitut
der Pharmazeutischen Fakultät an der Komensky Universi-
tät, Bratislava

(Z. Naturforsch. 28b, 505–506 [1973];
eingegangen am 30. März 1973)

Cresoxyacetatocopper(II)-Complexes, magnetic, spec-
tral properties

Die Kupfer(II)-Salze isomerer Kresoxyessigsäuren sind in der Literatur¹ als Pentahydrat (*o*-) bzw. als Dihydrate (*m*- und *p*-) beschrieben. Unsere präparativen Studien zeigten, daß die Zusammensetzung der Hydrate der Kupfer(II)-Kresoxyacetate, was den Gehalt an gebundenem Wasser anbelangt, veränderlich sein kann. Dazu noch kristallisieren manchmal aus den wäßrigen, Cu²⁺ und *o*-, *m*- oder *p*-Kresoxyacetat Ionen in genügender Konzentration enthaltenden Lösungen Endprodukte aus, die ein Gemisch von zwei unterschiedlichen Hydraten des entsprechenden Kupfer(II)-kresoxyacetats sind. Es ist gelungen, die definierten Hydrate des Kupfer(II)-*o*-, *m*- und *p*-Kresoxyacetats durch Rekristallisierung dieser Präparate aus heißem verdünntem Äthanol (unter Anwesenheit der entsprechenden freien Kresoxyessigsäure) darzustellen. Durch dieses Verfahren wurden (reproduzierbar) folgende Hydrate gewonnen:

Cu(*o*-C₉H₁₀O₃)₂ · 2H₂O (1)

Ber.: C 50,29 H 5,16 Cu 14,78 H₂O 8,38,

Gef.: C 50,40 H 5,25 Cu 14,70 H₂O 8,00.

Cu(*m*-C₉H₁₀O₃)₂ · 2H₂O (2)

Ber.: C 50,29 H 5,16 Cu 14,78 H₂O 8,38,

Gef.: C 50,40 H 5,05 Cu 14,90 H₂O 8,20.

Cu(*p*-C₉H₁₀O₃)₂ · 3H₂O (3)

Ber.: C 48,26 H 5,40 Cu 14,18 H₂O 12,06,

Gef.: C 48,40 H 5,30 Cu 14,20 H₂O 12,30.

Die magnetischen Suszeptibilitäten der Verbindungen 1–3 nach Gouy bei Zimmertemperatur gemessen, beweisen ihre Zugehörigkeit zu den sog. magnetisch verdünnten Kupfer(II)-Komplexen (Tab. I).

Die EPR-Spektren der Verbindungen 1–3 wurden bei Zimmertemperatur (X-Band; $\nu = 9362$ MHz), unter Anwendung polykristalliner Präparate gemessen. Das Spektrum der Verbindung 1 ist für die Axialsymmetrie ($g > g$), jenes der Verbin-

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. J. KRÁTSMÁR-ŠMOGROVIČ CSc., Lehrstuhl f. anorgan. u. organ. Chemie der Pharmazeut. Fakultät der Komensky Universität, Kalinciakova 8, 88034 Bratislava, CSSR.

Tab. I. Magnetische Eigenschaften der Kupfer(II)-kresoxyacetat-hydrate.

	T [°K]	χ_g ·10 ⁶	χ_{korr} ·10 ⁶	μ_{eff} [B. M.]
1	298	2,94	1488	1,84
2	297	3,02	1522	1,86
3	293	3,21	1676	1,94

dungen 2 und 3 für die rhombische Symmetrie ($g_1 \neq g_2 \neq g_3$) typisch. Die Spektren wurden durch das Annäherungsverfahren nach KNEUBÜHL (Tab. II) ausgewertet.

Tab. II. EPR-Spektren der Kupfer(II)-kresoxyacetat-hydrate.

	g	g	g	g
1	2,05		2,35	2,16
2	g_1 2,06	g_2 2,11	g_3 2,32	g 2,17
3	2,05	2,08	2,41	2,19

Die Elektronenspektren der polykristallinen Präparate (Nujol-Suspensionen) der Verbindungen 1–3 wurden im Wellenzahlintervall $\nu = 28–10$ kK gemessen. Breite Absorptionsbänder, die den d-d-Übergängen angehören, weisen die Maximumlagen bei $\nu_{\text{max}} = 15,1$ kK (1), 15,2 kK (2) bzw. 14,25 kK (3) auf, mit der Schulter auf der Seite der niedrigeren Energien; $\nu_{\text{sch}} \approx 12,0$ kK (1), 12,25 kK (2) bzw. 11,25 kK (3). (Die vorläufigen Ergebnisse der Gauss'schen Analyse weisen in jedem Falle auf die Anwesenheit von drei Bändern hin.)

Die angeführten Erkenntnisse erlauben, die isolierten Kupfer(II)-Salzhhydrate der isomeren Kresoxyessigsäuren den Einkern-Kupfer(II)-Komplexen einzugliedern, deren Koordinationspolyeder durch ein tetragonal verzerrtes Oktaeder, eventuell durch eine vierseitige Pyramide gekennzeichnet werden können. Solche Koordinationspolyeder wurden durch die Röntgen-Strukturanalyse auch bei Kupfer(II)-phenoxyacetat-dihydrat und Kupfer(II)-methoxyacetat-dihydrat³, bzw. bei Kupfer(II)-phenoxyacetat-trihydrat⁴ festgestellt.

Die thermoanalytische Zersetzung der Verbindungen 1–3 wurde am Derivatograph OD-102 beim linearen Erwärmungsprogramm von 3°C/1 min untersucht. Die Einwaage betrug 100 mg. Empfindlichkeit DTA 1/5, DTGA 1/10. Als Standard wurde bei 1000°C geglühtes Al₂O₃ benutzt. Der die Abspaltung des Wassers kennzeichnende endotherm Sprung kommt bei den gemessenen Stoffen als eine Welle im Temperaturintervall 70–120°C zum Ausdruck, mit den Maxima bei 88°C für die Verbindung 1, bei 117°C für 2, und bei 80°C für 3.

Wasserfreie Kupfer(II)-kresoxyacetate wurden durch Erwärmung der Einwaagen von 1–3 i. Vak.

über dem Phosphor(V)-oxid auf $t \approx 80^\circ\text{C}$ dargestellt. Der Dehydratationsprozeß war mit der Farbveränderung vom Blau der Hydrate nach Grün der entsprechenden wasserfreien Salze verbunden. Berechnet für wasserfreie Kupfer(II)-kresoxyacetate: C 54,89 H 4,60 Cu 16,13.

$\text{Cu}(o\text{-C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3)_2$ (4): Gef. C 54,6 H 4,6 Cu 16,2,

$\text{Cu}(m\text{-C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3)_2$ (5): Gef. C 54,8 H 4,5 Cu 16,2

$\text{Cu}(p\text{-C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3)_2$ (6): Gef. C 54,7 H 4,4 Cu 16,15.

Wasserfreie Kupfer(II)-kresoxyacetate gehören ebenfalls zu den magnetisch verdünnten Kupfer(II)-Komplexen. Sie weisen bei Zimmertemperatur magnetische Momente $\mu_{\text{eff}} = 1,89$ B. M. (4), 1,90 B. M. (5), bzw. 1,93 B. M. (6) auf. In ihren Elektronenspektren (Nujol-Suspensionen) kann neben der den d-d-Übergängen zugehörigen breiten Bande,

$\nu_{\text{max}} = 13,0$ kK (4), 13,3 kK (5), bzw. 13,2 kK (6) die Anwesenheit einer weiteren Bande identifiziert werden, die sich als eine Schulter bei $\nu_{\text{sch}} \approx 27,0$ kK beobachten läßt. Diese Bande hängt jedoch unter Berücksichtigung der magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen offensichtlich nicht mit der Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen Cu^{2+} -Ionen, sondern mit einem der üblichen Ladungsübertragungsmechanismen Ligand-Metall zusammen.

¹ O. FORTE, Gazz. chim. ital. **22**, II, 525 [1892].

² F. K. KNEUBÜHL, J. chem. Physics **33**, 1074 [1960].

³ C. K. PROUT, R. A. ARMSTRONG, J. R. CARRUTHERS, J. G. FORREST, P. MURRAY-RUST u. F. J. C. ROSSOTTI, J. chem. Soc. [London], Ser. A **1968**, 2791.

⁴ C. V. GOEBEL u. R. J. DOEDENS, Chem. Commun. **1970**, 839.

Eine verbesserte Methode zur Darstellung von AuCl_3

An Improved Method for the Preparation of AuCl_3

TRAUTE MUNDORF und K. DEHNICKE

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn

(Z. Naturforsch. **28b**, 506-507 [1973];
eingegangen am 19. März 1973)

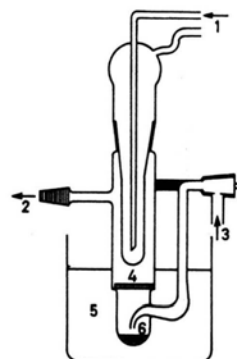
Preparation, AuCl_3

Die zahlreichen Verfahren zur Darstellung von wasserfreiem Gold(III)chlorid¹, die sich der Direktsynthese von feinverteiltem Gold mittels Chlor² oder geschmolzenem Jodmonochlorid³ sowie der Thermolyse von $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bedienen⁴, sind ungewöhnlich zeitraubend, ergeben keine völlig reinen Produkte oder erfordern die Anwendung erhöhten Chlordruckes (4 atm)⁴.

Wir fanden, daß eine der Ursachen für die langwierige Synthese aus den Elementen nicht in dem Verteilungszustand des eingesetzten Goldes zu suchen ist, sondern in den ungenauen Temperaturangaben. Hält man die Temperatur möglichst exakt bei 250°C , so lassen sich in der skizzierten Apparatur stündlich 0,2 g AuCl_3 in Form bis zu 2 cm langer Kristallnadeln erhalten. Die Gründe hierfür sind in der unterhalb 250°C geringeren Reaktionsgeschwindigkeit und der oberhalb 250°C beginnenden thermischen Spaltung des AuCl_3 in AuCl und Cl_2 zu suchen.

Das an eine Vakuumpumpe angeschlossene Reaktionsgefäß (s. Abb. 1) wird durch das Gaszuleitungsrohr mit Goldspänen beschickt, durch

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. DEHNICKE, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, D-3550 Marburg/Lahn, Lahnberge.



1 Kühlwasser
2 zur Pumpe
3 Chlor oder Inertgas
4 Glasfritte
5 Heizbad
6 Goldspäne

Abb. 1. Apparatur zur Herstellung sublimierbarer Metallhalogenide aus den Elementen.

Evakuieren getrocknet und anschließend bis etwa 1 cm oberhalb der groben Glasfritte in ein Salzbad (53-proz. KNO_3 , 40-proz. NaNO_2 , 7-proz. NaNO_3) getaucht, das man mit Hilfe eines Kontaktthermometers und einer elektrischen Heizung auf genau 250°C einstellt. Gleichzeitig leitet man sorgfältig getrocknetes Chlor ein, dessen Überschub das gebildete AuCl_3 mitführt, welches sich an dem mit Leitungswasser durchflossenen Kühlfinger abscheidet. Nach beendeter Reaktion beseitigt man das Heizbad, evakuiert erneut und isoliert das teilweise am Kühlfinger, teils wegen der nur locker haftenden Kristalle am Frittenboden befindliche Präparat unter strömendem Inertgas.

Das Verfahren läßt sich bei entsprechend angepaßten Versuchsbedingungen auf die Darstellung anderer, sublimierbarer Metallhalogenide ausdeh-

nen. Die bekannten Nachteile bei der Präparierung von Metallhalogeniden aus den Elementen, wonach im waagrecht angeordneten Reaktionsrohr gearbeitet wird, lassen sich daher vermeiden.

- ¹ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, **Bd. 62**, S. 693 [1954].
² W. FISCHER u. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **176**, 81 [1928].
³ V. GUTMANN, Z. anorg. allg. Chem. **264**, 169 [1951].
⁴ E. S. CLARK, D.H. TEMPLETON u. C.H. MCGILLAVRY, Acta crystallogr. [Copenhagen] **11**, 284 [1958].

Zur Kenntnis wasserfreier Orthophosphate der höheren Alkalimetalle: K_3PO_4 , Rb_3PO_4 , Cs_3PO_4 ¹

On the Knowledge of Orthophosphates of the Higher Alkaline Metals Free of Water: K_3PO_4 , Rb_3PO_4 , Cs_3PO_4 ¹

R. HOPPE und H. M. SEYFERT

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. **28b**, 507-508 [1973];
 eingegangen am 15. März/14. Mai 1973)

Alkaline metals, orth. phosphates, crystal structure, A_3PO_4

An Versuchen, wasserfreie Orthophosphate der Alkalimetalle darzustellen, hat es nicht gefehlt²⁻⁴. Nur KLEMM und WEHRMEYER haben ihre Proben röntgenographisch untersucht, ohne Angaben über die Kristallstruktur zu machen. Da bei allen Versuchen (z.B. beim thermischen Abbau eines Hydrates) Wasser entstand, hielten wir es für möglich, daß die so dargestellten Proben partiell anhydrolysiert sind. Wir haben daher erneut versucht, diese Orthophosphate rein darzustellen.

K_3PO_4 erhielten wir aus Gemengen von KO_2 und P_4O_{10} [K:P = 3:1, Korundschiffchen unter sorgfältig getrocknetem Argon, 320 °C, 3d; anschließend geschlossene Ni-Bombe, 3d, 920 °C] als farblose, derbe, unregelmäßig gestaltete Kristalle (Ø bis zu 1 mm), die an der Luft sofort zerfließen.

Durch Umsetzung von KH_2PO_4 und K_2CO_3 im Gemenge mit K:P = 3:1 erhielten wir unter den Bedingungen BRUNS⁴ keine sauberen Proben. Unter abgewandelten Bedingungen [Gemenge $KH_2PO_4 + K_2CO_3$ im Korundschiffchen auf 700 °C erhitzt (3d), anschließend im Ni-Bömbchen auf 900 °C erhitzt (8d), erhielten wir *nur einmal* in einer langen Versuchsserie Proben, deren Debyeogramm mit dem der oben beschriebenen kristallinen Proben übereinstimmte. Guinier-Simon-Aufnahmen bestätigen die kubische Indizierung der Debyeogramme [jeweils Cu- K_α], vgl. Tab. I. Bez. der Gitterkonstanten vgl. Tab. II.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. HOPPE, Institut für Anorgan. und Analyt. Chemie d. Justus-Liebig-Universität, D-6300 Gießen, Südanlage 6.

Tab. I. Kubisch-flächenzentrierte Indizierung der Guinier-Simon-Aufnahmen wasserfreier Orthophosphate [Cu- K_α].

Verbindung	hkl	2 θ	$\sin^2\theta \cdot 10^3$	I_0
K_3PO_4	111	18,92	27,16	4
	200	21,93	36,18	0,3
	—	30,26	68,22	0,3
	220	31,19	72,36	10
	222	38,47	108,47	3
	400	44,73	144,67	8
	420	50,30	180,60	0,3
	422	55,56	217,06	9
	511	59,32	244,80	0,3
	440	65,12	289,19	7
	531	68,54	316,48	0,3
	620	74,05	361,81	6
	Rb_3PO_4	200	20,80	32,79
220		29,88	66,52	10
222		37,21	101,79	4
400		42,83	133,22	8
—		43,31	136,04	3
—		44,46	142,95	1
420		48,21	166,52	5
422		53,43	201,71	9
440		62,29	266,67	4
—		62,96	271,82	4
Cs_3PO_4	620	70,72	333,23	6
	200	20,01	30,21	0,1
	220	28,54	60,72	10
	222	35,12	91,03	1
	400	40,83	121,62	4
	420	45,84	151,57	2
	422	50,65	182,97	5
	440	59,20	243,98	1
	600	63,17	274,06	0,1
	620	67,03	304,96	0,2

Die Darstellung reiner Pulverproben von bislang unbekanntem Rb_3PO_4 ist ausgesprochen schwierig, selbst unsere besten Proben [RbO_2/P_4O_{10} -Gemenge mit Rb:P=3:1, Darstellung analog zu K_3PO_4 , jedoch 4d bei 920 °C getempert] zeigten in der Guinier-Aufnahme nach Simon noch 3 schwache Fremdreflexe.

Es gelang jedoch, Einkristalle von Rb_3PO_4 aus den Proben zu isolieren, deren Untersuchung die Indizierung von Debyeogramm und Guinieraufnahme bestätigt, vgl. Tab. I und II.

Analog erhielten wir Cs_3PO_4 , das wie Rb_3PO_4 als farbloses, außerordentlich hygroskopisches Pulver

Tab. II. Gitterkonstanten, Molvolumina und Dichten von wasserfreien Orthophosphaten.

	a_0 [Å]	V_E [Å ³]	MV_{r0} [cm ³]	$MV_{\Sigma oxide}$ [cm ³]	D_{pyk} [g·cm ⁻³]	D_{r0} [g·cm ⁻³]	Z
K ₃ PO ₄	8,11 ₁	533,6	80,34	90,55	2,61	2,64	4
Rb ₃ PO ₄	8,44 ₁	601,4	90,55	105,1	3,82	3,88	4
Cs ₃ PO ₄	8,83	688,5	103,67	114,89*	4,56	4,76	4

*Berechnet mit $a_{cub.}(Cs_2O)$: 7,10 Å (vgl. P. PANEK u. R. HOPPE, Diss. P. PANEK, Gießen 1973).

anfiel. Die Guinier-Aufnahme nach Simon war frei von Fremdreifen, vgl. Tab. I u. II.

Zur Analyse wurde die Einwaage in Wasser gelöst und K, Rb, Cs als Tetraphenylborate, aus dem Filtrat PO₄ als Mg₂P₂O₇ bestimmt:

K ₃ PO ₄	
Ber.:	K 55,26 PO ₄ 44,74,
Gef.:	K 55,20 PO ₄ 44,50.
Rb ₃ PO ₄	
Ber.:	Rb 72,97 PO ₄ 27,01,
Gef.:	Rb 72,90 PO ₄ 27,00.
Cs ₃ PO ₄	
Ber.:	Cs 80,76 PO ₄ 19,22,
Gef.:	Cs 80,50 PO ₄ 19,30.

Auffallend und z.Z. noch ungeklärt ist, daß bei Rb₃PO₄ Drehkristall-, Weissenberg- und Precessionsaufnahmen die primitive Indizierung des Debyeogramms mit $a = 4,22$ Å, $Z = 1/2$, bestätigen.

Nach Modellrechnungen [Raumgruppe $Fm\bar{3}-T_h^3$ – Nr. 202; 4P in 4(a) 000; 4K in 4(b) 1/2 1/2 1/2; 8K in 8 (c) 1/4 1/4 1/4, 3/4 3/3 3/4; O²⁻-Lagen wurden nicht berücksichtigt] zeichnet sich die Möglichkeit ab, daß die PO₄-Gruppen statistisch in verschiedenen

Stellungen der Rotation ‚eingefroren‘ sind und als *eine* streuende Einheit wirken. Unsere Einkristalle sind z.Z. noch nicht von einer Qualität, welche die quantitative Überprüfung dieser Modellrechnungen für Pulverdaten an Einkristalldaten gestattet.

Analoge Untersuchungen an A₃VO₄⁷ (A = K, Rb, Cs) bestätigen unsere röntgenographischen Beobachtungen an den Rb₃PO₄-Einkristallen.

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie – für ein Stipendium (H. M. SEYFERT) und Herrn Dipl.-Chem. G. MEYER für wertvolle Hilfe.

¹ H. M. SEYFERT, Teil der Staatsexamensarbeit, Gießen 1972.

² AMADORI, Atti. Accad. Lincei **21**, 183 [1912].

³ O. HÜLSMANN u. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **219**, 357 [1934].

⁴ G. BRUN, Rev. Chim. Min. **5**, 823 [1968].

⁵ G. A. BUKHALOVA u. J. V. MADRISOVA, Russ. J. inorg. Chemistry **2**, 1492 [1967].

⁶ G. WEHRMEYER u. W. KLEMM, Diss. G. WEHRMEYER, Münster 1957.

⁷ R. HOPPE u. G. MEYER, z. Z. noch unveröffentlicht, vgl. Diplomarbeit G. MEYER, Gießen 1972.

Die Struktur von Fe₂S₂O₄C₂₄H₃₂ mit einer Eisen-Eisen Doppelbindung

The Crystal Structure of Fe₂S₂O₄C₂₄H₃₂ Containing an Iron-Iron Double Bond

HANS-JÜRGEN SCHMITT und MANFRED L. ZIEGLER

Anorganisch-Chemisches Institut
der Universität Heidelberg

(Z. Naturforsch. **28b**, 508–511 [1973];
eingegangen am 23. März/3. Mai 1973)

X-ray, iron-thiacycloheptin-complex, crystal structure

KREBS und KIMLING¹ erhielten durch Umsetzung von Fe(CO)₅ mit 3.3.6.6-Tetramethyl-1-thiacycloheptin die Verbindung Fe₂S₂O₄C₂₄H₃₂ (**1**). **1** sollte, vor allem was die Bindung zwischen den beiden

Sonderdruckanforderungen an Dr. MANFRED L. ZIEGLER, Anorg.-Chem. Institut der Universität, D-6900 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7.

Eisenatomen betrifft, vergleichbar sein mit Tetracarbonyldi- μ -2.2.5.5-Tetramethylhex-3-in-di-Eisen (**2**), das von PETTIT *et al.*² aus Fe₃(CO)₁₂ und 2.2.5.5-Tetramethylhex-3-in dargestellt und röntgenographisch untersucht wurde.

2 ist das einzige Beispiel für eine Eisen-Eisen-Doppelverbindung. Wir haben deshalb die Struktur von **1** röntgenographisch bestimmt.

Experimentelles

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C_{2h}⁵-P2₁/c. Die röntgenographischen Daten sind in Tab. I zusammengestellt.

Die Struktur ergab sich aus 3d-Patterson- und 3d-Fourier-Synthesen. Sie wurde verfeinert mittels der Methode der kleinsten Quadrate³ (mit isotropen und anisotropen thermischen Parametern) bis zu einem R-Wert von 7,7%. Die Lageparameter sind aus Tab. II zu entnehmen, die Struktur mit Bindungswinkeln und Bindungsabständen gibt Abb. 1 wieder.

Tab. I. Röntgenographische Daten von $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_4\text{C}_{24}\text{H}_{32}$.

$a = 1636,4 \pm 0,3$ pm
$b = 1801,5 \pm 0,3$ pm
$c = 885,9 \pm 0,3$ pm
$\beta = 92,28 \pm 0,03^\circ$
$Z = 4$
$V = 2609,39 \rightarrow 10^6$ pm ³
$d_{\text{röntg.}} = 1,443$ g/cm ³
Zahl der beobachteten unabh. Reflexe = 2052
Röntgenstrahlung: Mo-K α
Gemessener θ Bereich: $3,364 < 2\theta < 51,334$
Dimensionen des Kristalls: $0,2 \cdot 0,4 \cdot 0,6$ mm
Mittlere Abweich./Fehler = 0,004
Max. Abweich./Fehler = 0,420
$I > 2,568 \cdot \sigma(I)$
Auslöschungen: $h \ 0 \ l$ für $l = 2n+1$ und $0 \ k \ 0$ für $k = 2n+1$

Diskussion

Genau wie in **2** liegen auch hier die beiden Eisenatome und die vier CO-Gruppen in einer Ebene. Die Acetylenkohlenstoffe der beiden Siebenringe spannen gleichfalls eine Ebene auf, die senkrecht auf der erstgenannten Ebene steht (Winkel zwischen beiden

Ebenen $88,5^\circ$) und die die Verbindungslinie Fe1-Fe2 etwa in der Mitte schneidet (Abstand von Fe1 zur Ebene 112,2 pm, Abstand von Fe2 zur Ebene 110,1 pm). Die vier an die Acetylenkohlenstoffatome anschließenden Ringatome C₇, C₈, C₁₇, C₁₈ liegen ebenfalls annähernd in der gleichen Ebene (größte Abweichung aus der Ebene 13,9 pm).

Auffallend ist der extrem kurze Eisen-Eisen-Abstand von $222,5 \pm 0,3$ pm. Gewöhnlich findet man bei Molekülverbindungen mit einer Eisen-Eisen-Einfachbindung Abstände im Bereich von 237–288 pm⁴. In **2** findet man einen wesentlich kürzeren Abstand (221,5 pm), was mit einer Eisen-Eisen-Doppelbindung erklärt wird². Somit wäre **1** das zweite Beispiel für eine Eisen-Eisen-Doppelbindung in einer derartigen Verbindung.

Die Bindungsverhältnisse in den beiden 3.3.6.6-Tetramethyl-1-thiacycloheptin-Liganden haben sich gegenüber dem freien Liganden **3**⁵ insofern geändert, als die Bindung zwischen den Acetylenkohlenstoffatomen durch die Koordination aufgeweitet wurde (**1**: C-C = $127,2 \pm 2,0$ pm, **3**: C-C = $120,9 \pm 0,9$ pm). Sie ist länger als im Cyclooctin (123,2 pm). Die der Acetylengruppe benachbarte C-C Bindung ist dementsprechend ebenfalls länger (**1**: 153,0 pm, **3**: 147,5 pm). Die anderen Kohlen-

Tabelle II. Atomkoordinaten (in Bruchteilen der Zellkanten) und thermische Parameter von **1**. Die Standardabweichungen (in Klammer) beziehen sich jeweils auf die letzte(n) Ziffer(n).

	x	y	z	β
Fe 1	0,3689 (2)	0,0117 (1)	0,2484 (1)	2,34(5)
Fe 2	0,1492 (2)	0,0709 (1)	0,2548 (1)	2,38(5)
S 1	0,4166 (6)	0,2070 (3)	0,7451 (3)	4,1 (1)
S 2	0,9128 (6)	0,2909 (3)	0,2416 (4)	4,6 (1)
O 1	0,4043(14)	0,4618 (8)	0,1312 (8)	5,5 (4)
O 2	0,4452(15)	0,4569 (9)	0,3811 (9)	6,2 (4)
O 3	0,9131(14)	0,1224 (8)	0,1380 (8)	6,1 (4)
O 4	0,9692(16)	0,1351 (8)	0,3827 (8)	6,1 (4)
C 1	0,4884(19)	0,4798(10)	0,1792(11)	4,2 (5)
C 2	0,5162(19)	0,4766(11)	0,3289(11)	4,8 (5)
C 3	0,0042(19)	0,1042(10)	0,1830(10)	4,1 (5)
C 4	0,0377(17)	0,1068 (9)	0,3312(10)	3,7 (4)
C 5	0,3559(16)	0,1182 (8)	0,2846 (9)	2,9 (3)
C 6	0,3402(15)	0,1189 (8)	0,2067 (9)	2,4 (3)
C 7	0,4174(17)	0,1699 (9)	0,3551 (9)	3,5 (4)
C 8	0,3700(16)	0,1697 (8)	0,1352 (9)	3,2 (3)
C 9	0,3540(19)	0,2469(10)	0,3373(10)	4,2 (4)
C 10	0,3162(19)	0,2476 (9)	0,1619(10)	4,0 (4)
C 11	0,5910(20)	0,1667(11)	0,3544(11)	4,7 (5)
C 12	0,3650(20)	0,1428(11)	0,4394 (8)	4,4 (4)
C 13	0,5387(18)	0,1677 (9)	0,1201(10)	4,0 (4)
C 14	0,2800(22)	0,1462(11)	0,0561 (9)	4,7 (5)
C 15	0,1766(16)	0,9654 (9)	0,2938 (9)	3,4 (4)
C 16	0,1642(16)	0,5383 (8)	0,7165 (9)	3,2 (4)
C 17	0,1358(18)	0,9152 (9)	0,3643 (9)	3,6 (4)
C 18	0,1007(17)	0,9124 (9)	0,1479 (9)	4,1 (5)
C 19	0,1883(19)	0,6647(10)	0,8441(11)	4,5 (5)
C 20	0,1597(19)	0,8339 (9)	0,1694(10)	4,1 (4)
C 21	0,2277(22)	0,5604(11)	0,9448(10)	5,3 (5)
C 22	0,0342(21)	0,4201(12)	0,1185(12)	5,8 (6)
C 23	0,8359(21)	0,4353(11)	0,4369(10)	5,3 (5)
C 24	0,0732(19)	0,4166(12)	0,3561(12)	6,5 (7)

stoff-Kohlenstoff Einfachbindungen sowie die Schwefel-Kohlenstoff Bindungen sind innerhalb der Fehlergrenzen mit denen in 3 vergleichbar.

Wir danken Prof. J. WEISS für die Überlassung von Programmen und des Automatischen Einkristalldiffraktometers der Firma Siemens sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln. Herrn Dr. KREBS und Herrn Dr. KIMLING danken wir für das zur Verfügung gestellte Kristallmaterial.

¹ HORST KIMLING, Dissertation, Universität Heidelberg 1971.

² K. NICHOLAS, L.S. BRAY, R.E. DAVIS u. R. PETTIT, Chem. Commun. 1971, 608.

³ W.R. BUSING, K.O. MARTIN u. H.A. LEVY, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn. 1962.

⁴ B.P. BIRYUKOV u. YU.T. STRUCHKOV, Russ. Chem. Rev. 1970, 789.

⁵ J. HAASE u. A. KREBS, Z. Naturforsch. 27b, 624 [1972].

Röntgenphotoelektronenspektroskopische Untersuchungen an Bis(triphenylphosphin)-Platin(II)-(Pseudo-)halogeniden*

X-Ray Photoelectron Spectra of Bis(triphenylphosphine)platinum(II) (pseudo)halides

W. Beck und F. HOLSBOER

Institut für Anorganische Chemie
der Universität München

(Z. Naturforsch. 28b, 511-512 [1973];
eingegangen am 9. April 1973)

X-Ray photoelectron spectra,
bis(triphenylphosphine)platinum(II) pseudohalides

Im Rahmen unserer Arbeiten über Pseudohalogenid-Übergangsmetallkomplexe wird versucht, mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie Aufschluß über die Elektronendichteverteilung in diesen Komplexen zu erhalten. Dazu untersuchten wir eine Reihe planarer Bis(triphenylphosphin)platinkomplexe vom Typ $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtX}_2$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtXY}$. Siegbahn und Mitarb.¹ zeigten an verschiedenen Platinkomplexen mit der formalen Oxidationsstufe Null, daß die Pt 4f Bindungsenergien im wesentlichen von den Donor-Akzeptor Eigenschaften der Liganden bestimmt werden. In Olefinkomplexen ist aus XPS-Messungen auf einen Elektronenübergang vom Metall in die anti-bindenden Orbitale des Olefins zu schließen^{1,2}. Über XPS-Untersuchungen an einer Reihe ionischer Pt-Verbindungen wurde bereits mehrfach berichtet³⁻⁶.

Obwohl sich die 4f Bindungsenergien der hier untersuchten Komplexe nur um maximal 2,8 eV unterscheiden, lassen sich eindeutige Abstufungen mit Variation der Liganden X beziehungsweise X und Y erkennen, die mit den heutigen Bindungsvorstellungen gut übereinstimmen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. BECK, Institut für Anorgan. Chemie d. Univ. München, D-8000 München 2, Meiserstr. 1.

* 21. Mitt. Über spektroskopische Untersuchungen an Komplexverbindungen; 20. Mitt.: W. BECK, C. OETKER u. P. SWOBODA, Z. Naturforsch. 28b, 229 [1973].

Wie erwartet, werden für *trans*-Bis(triphenylphosphin)platin(II)-Komplexe mit den π -Akzeptoren Cyanid und Fulminat die höchsten Platin 4f Bindungsenergien gefunden (siehe Tab. I). Be-

Tab. I. Platin 4f-Bindungsenergien relativ zu Kohlenstoff C 1s = $285 \pm 0,2$ eV.

L_2PtXY	Pt 4f _{5/2}	Pt 4f _{7/2}	Lit. (Darstellung)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2$	75,4	72,2	10
<i>trans</i> - $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtHCl}$	76,0	72,7	11
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtC}_2\text{H}_4$	76,1	73,2	13
<i>trans</i> - $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CH}_3)\text{J}$	76,1	72,9	14
<i>trans</i> - $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtHC}(\text{CN})_3$	76,3	73,0	12
$(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{PtCl}_2$	76,3	73,0	-
$(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$	76,4	73,1	15
$(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{Pt}(\text{SCN})_2$	76,5	73,2	16
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtC}_2(\text{CN})_4$	76,5	73,2	17
<i>cis</i> - $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	76,6	73,2	18
<i>cis</i> - $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtBr}_2$	76,7	73,3	-
<i>cis</i> - $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtJ}_2$	76,8	73,4	-
<i>cis</i> - $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$	76,9	73,6	15
<i>trans</i> - $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{Br}$	76,9	73,6	19
N-Tos $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt C}=\text{O}$	76,9	73,6	9
N-Tos <i>cis</i> - $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$	77,0	73,7	-
<i>trans</i> - $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{NCO}$	77,0	73,9	19
<i>cis</i> - $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCS})_2$	77,1	73,6	16
<i>trans</i> - $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{Cl}$	77,2	73,7	19
<i>trans</i> - $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{NCS}$	77,4	74,0	19
<i>trans</i> - $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$	77,6	74,2	20
<i>trans</i> - $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})_2$	78,2	74,7	-

achtung verdient, daß die Hydrido- und Methylverbindungen *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtHY}$ ($\text{Y}=\text{C}(\text{CN})_3^-$ und Cl^-) und *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CH}_3)\text{J}$ eine mit den Bis(triphenylphosphin)platin(O)-Olefin-Komplexen vergleichbare Elektronendichte am Metallatom aufweisen. Demnach wird bei Platin(O)-Komplexen in dem Maße Ladung vom Metall auf den Olefinliganden übertragen, wie bei Platin(II)-Komplexen die starken σ -Donatoren H und CH_3 die Elektronendichte am Metall erhöhen; somit resultieren gleiche

Bindungsenergien am Platin in Komplexen verschiedener formaler Oxidationsstufe.

Innerhalb der Reihen *cis*-(Ph₃P)₂PtX₂ und *trans*-(Ph₃P)₂Pt(CN)X (X = Hal, N₃, NCO, NCS) ist unter Berücksichtigung der Fehlergrenze keine deutliche Abstufung zu erkennen. Auch in Komplexen des Typs (Ph₃P)₂Ir(CO)X fanden wir bei Variation des Liganden X keinen Einfluß auf die Ir 4f Bindungsenergien und damit auf die Elektronendichte am Zentralatom⁷.

Im Einklang mit den Messungen von JONES *et al.* steht die Beobachtung, daß die 2p Bindungsenergien des Phosphors im koordinierten Triphenylphosphin in allen hier aufgeführten Komplexen innerhalb der Fehlergrenze identisch sind ($131,4 \pm 0,3$ eV) und mit den Werten des freien Phosphins gut übereinstimmen⁸.

Die Triphenylstibin-Komplexe (Ph₃Sb)₂PtX₂ (X = Cl, NCO, NCS) zeigen gegenüber entsprechenden Triphenylphosphin-Verbindungen (Tab. I) niedrigere Pt 4f-Bindungsenergien, was auf eine erhöhte Elektronendichte am Platin hinweist.

Durch Umsetzung von (Ph₃P)₄Pt mit Tosylisocyanat oder N,N'-Ditosylharnstoff entsteht eine Verbindung mit anionischen Harnstoff-Chelat Liganden. Nach den Pt 4f Bindungsenergien kann diese Reaktion als oxidative Addition aufgefaßt werden⁹.

Experimentelles

Die XP-Spektren wurden mit einem AEI ES 100 Elektronenspektrometer aufgenommen, wobei die Al K $\alpha_{1,2}$ Linie (1486,6 eV) als Anregungsquelle diente. Die Pt 4f Bindungsenergien sind auf die Cls-Linie des Kohlenstoffs bezogen, für die ein Wert von 285,0 eV angenommen wird. Der mittlere Meßfehler beträgt $\pm 0,2$ eV. Die von uns gemessenen Werte für (Ph₃P)₂PtC₂H₄ und (Ph₃P)₂PtC₂(CN)₄ stimmen sehr gut mit den von MASON *et al.* berichteten überein².

¹ C. D. COCK, K. Y. WAN, V. GELIUS, K. HAMRIN, G. JOHANSON, E. OLSSON, H. SIEGBAHN, C. NORDLING u. K. SIEGBAHN, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 1907 [1971].

² R. MASON, D. M. P. MINGOS, G. RUCCI u. J. A. CONNOR, *J. chem. Soc. Dalton* **1972**, 1729.

³ W. E. MODDEMAN, J. R. BLACKBURN, G. KUMAR, K. A. MORGAN, R. G. ALBRIDGE u. M. M. JONES, *Inorg. Chem.* **11**, 1715 [1972].

⁴ D. CAHEN u. I. E. LESTER, *Chem. Phys. Letters*, **18**, 108 [1973].

⁵ G. W. PARSHALL, *Inorg. Chem.* **11**, 433 [1972].

⁶ D. T. CLARK, D. BRIGGS u. D. B. ADAMS, *J. chem. Soc. Dalton*, **1973**, 169.

⁷ F. HOLSBOER, W. BECK u. H. D. BARTUNIK, *J. chem. Soc. Dalton*, **1973**, 1828.

⁸ J. R. BLACKBURN, R. NORDBERG, F. STEVIE, R. G. ALBRIDGE u. M. M. JONES, *Inorg. Chem.* **9**, 2374 [1970].

⁹ W. BECK u. W. RIEBER, unveröffentlichte Ergebnisse.

¹⁰ L. MALATESTA u. C. CARIELLO, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 2323.

¹¹ J. CHATT u. B. L. SHAW, *J. chem. Soc. [London]*, Ser. A, **1962**, 5075.

¹² W. BECK, K. SCHORPP, R. SCHLODDER u. C. OETKER, *Chem. Ber.*, **106**, 2144 [1973].

¹³ C. D. COOK u. S. JAUHAL, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 1464 [1968].

¹⁴ R. UGO, F. CARIATI u. G. LA MONICA, *Chem. Commun.* **1966** 868.

¹⁵ A. H. NORBURY u. A. I. P. SINHA, *J. chem. Soc. [London]*, Ser. A, **1968**, 1598.

¹⁶ J. L. BURMEISTER u. F. BASOLO, *Inorg. Chem.* **3**, 1587 [1964].

¹⁷ C. PANATTONI, G. BOMBIERI, U. BELLUCO u. W. H. BADDLEY, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 798 [1968].

¹⁸ W. BECK, W. P. FEHLHAMMER, P. PÖLLMANN, E. SCHUIERER u. K. FELDL, *Chem. Ber.* **100**, 2335 [1967].

¹⁹ W. BECK u. K. SCHORPP, unveröffentl. Ergebnisse.

²⁰ W. BECK, K. SCHORPP u. F. KERN, *Angew. Chem.* **83**, 43 [1971].