

fährlichkeit anderer Chemikalien mit den gleichen reagierenden Gruppen abschätzen. So sind z. B. alle Hydrazine verdächtig. Sie sind besonders gefährlich, wenn sie lipophile Gruppen enthalten, die den Eintritt in die Zelle ermöglichen. Solche Verbindungen werden aber immer noch als Antidepressiva<sup>[77]</sup> verabreicht, die die DNS inaktivieren<sup>[78]</sup>, und sie werden anscheinend als Raketentreibstoff benutzt<sup>[79]</sup>. Auch Carbamidsäureester werden vielfach als Pharmazeutika, als Unkraut- und Insektenvernichtungsmittel und in Lacken verwendet. Einige dieser Ester können wahrscheinlich in die chromosomenbrechenden *N*-Hydroxycarbamidsäureester überführt werden, und zwar durch die gleichen oder ähnliche Enzyme, die Urethan zu *N*-Hydroxyurethan oxidieren. Von vielen Unkrautver-

[77] M. E. Jarvik, siehe [76], dort S. 159.

[78] E. Freese, S. Sklarow u. E. B. Freese, *Mutation Res.* 5, 343 (1968).

[79] S. A. Greene, US-Pat. 3117415 (1964).

tilungsmitteln auf Carbamatbasis weiß man, daß sie in den Pflanzen Chromosomenbrüche erzeugen<sup>[80]</sup>. Wir wissen nicht, welche dieser Verbindungen im Menschen enzymatisch aktiviert oder inaktiviert werden. Vielleicht unterscheiden sich die einzelnen Menschen auch in dieser Hinsicht. Man sollte jedoch nicht die Ergebnisse jahrelanger Statistiken abwarten, sondern sich schon jetzt gegen potentielle mutagene Substanzen schützen, solange ihre Harmlosigkeit nicht erwiesen ist. Die Möglichkeit, durch diese Substanzen an Krebs zu erkranken, sollte jedermann veranlassen, vorsichtig mit ihnen umzugehen. Junge Menschen schulden außerdem ihren zukünftigen Kindern eine ganz besondere Vorsicht, um sie vor einem elenden Leben als Folge neuer Erbdefekte zu bewahren.

Eingegangen am 22. Juli 1968 [A 671]

[80] L. J. Audus: *The Physiology and Biochemistry of Herbicides*. Academic Press, London 1964.

## Planare Komplexe mit Metall-Metall-Bindungen

Von K. Krogmann[\*]

*Planare Komplexe, vor allem die des Platins, können Strukturen mit linearen Ketten von Schwermetallatomen mit Metall-Metall-Abständen bis herab zu 3,1 Å bilden. Die Bindung in derartigen Ketten läßt sich durch partielle Oxidation verstärken, wodurch die Abstände bis auf 2,8 Å verringert werden können. Dabei bilden sich nicht-stöchiometrische Verbindungen eines neuen Typs, von dem Modellstrukturen wie  $K_2[Pt(CN)_4]Cl_{0.32} \cdot 2,6H_2O$  behandelt werden. Die Bindung wird auf der Grundlage eines eindimensionalen Bändermodells diskutiert.*

### 1. Theoretische Einleitung

Quadratisch-planare Komplexe treten überwiegend bei Übergangsmetallionen mit  $d^8$ -Elektronenkonfiguration auf. So bildet das  $d^8$ -System des  $Pt^{II}$  mit fast allen Liganden planare Komplexe, das des  $Ni^{II}$  nur mit solchen Liganden, die in der „spektrochemischen Reihe“<sup>[1]</sup> auf der Seite der starken Wirkung stehen, z. B.  $CN^-$ . Der Grund für diese Eigenschaft der  $d^8$ -Systeme liegt in der abstoßenden Wechselwirkung der  $d$ -Elektronen mit den Ladungen oder allgemein mit den Elektronen der Liganden. In Abbildung 1 ist ein planarer Komplex schematisch mit den  $d$ -Orbitalen des Zentralatoms dargestellt.

Abbildung 1a zeigt das auf die Liganden ausgerichtete  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital, Abbildung 1b das in der Ebene der Liganden liegende, aber zwischen die negativen La-

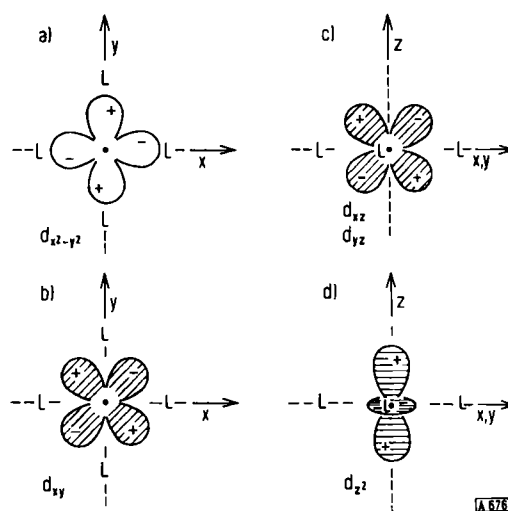


Abb. 1.  $d$ -Orbitale in einem planaren Komplex.

dungen oder Dipolenden weisende  $d_{xy}$ -Orbital. In den Abbildungen 1c und 1d sieht man seitlich auf den Komplex und die aus der Komplexebene herausführenden  $d_{xz}$ -,  $d_{yz}$ - und  $d_{z^2}$ -Orbitale. Wenn die Bindung der Liganden an das Zentralatom genügend stark und/

[\*] Doz. Dr. K. Krogmann

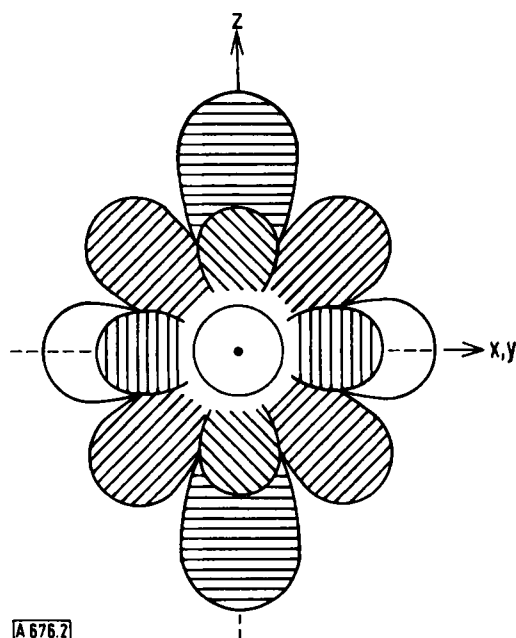
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
7 Stuttgart-N, Schellingstr. 26

[1] Siehe z. B. H. L. Schläfer u. G. Gliemann: *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*. 1. Aufl., Akad. Verlagsges., Frankfurt 1967, S. 84.

oder die abstoßende Wechselwirkung der d-Elektronen untereinander genügend schwach ist, so wird die energetisch günstigste Anordnung der Elektronen bei der Paarung in den schraffiert gezeichneten Orbitalen  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  und  $d_{z^2}$  erreicht. Das freie  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital kann sich dann an den Elektronen der Liganden beteiligen.

Da 3d-Elektronen sich gegenseitig stärker abstoßen als 5d-Elektronen, wird damit auch verständlich, warum  $\text{Pt}^{\text{II}}$  stets,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  nur manchmal planare Komplexe bildet.

Abbildung 2, die einen Blick von der Seite auf die Komplexebene zeigt, ist durch Vereinigung der Teile von Abbildung 1 entstanden. Man sieht, daß ein beträchtlicher Teil der „freien“ d-Elektronenpaare sich oberhalb und unterhalb der Ebene des Komplexes

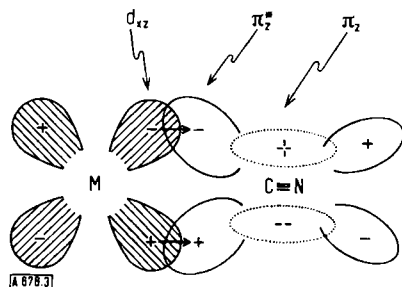


A 676.2

Abb. 2.  $d^8$ -System in planarer Umgebung.

aufhält. Zu welchen Reaktionen ist nun diese „z-Elektronenwolke“ fähig? Die einfachsten denkbaren Möglichkeiten – Oxidation sowie Anlagerung von Lewis-Säuren – sollen hier nur erwähnt, aber nicht behandelt werden, obwohl sie oft ein anderes Bild bieten als man es bei s-p-Elektronensystemen gewohnt ist.

Eine allgemeine Eigenheit freier d-Elektronen ist die Bildung von  $d_{\pi}-d'_{\pi}$ - oder  $d_{\pi}-\pi^*_{\pi}$ -Rückbindungen (Abb. 3). Dies sind Donor-Acceptor-Bindungen mit  $\pi$ -Symmetrie, bei denen sich die d-Elektronen des Zen-



A 676.3

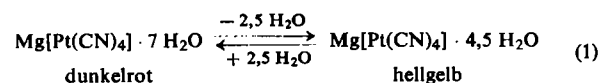
Abb. 3.  $\pi$ -Rückbindung.

tralatoms an unbesetzten Orbitalen der Liganden mit geeigneter Symmetrie (z. B. d-Orbitalen von  $\text{Cl}^-$  oder  $\pi^*$ -Orbitalen von  $\text{CN}^-$  oder  $\text{CO}$ ) beteiligen, was oft zu einer wesentlichen Verstärkung der  $\sigma$ -Bindungen der Liganden an das Zentralatom führt. Von dieser intramolekularen Begleitreaktion machen gerade planare Komplexe häufig Gebrauch.

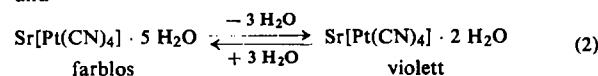
Speziell planare Komplexe haben aber noch die Möglichkeit einer Wechselwirkung mit den Elektronenwolken von Nachbarkomplexen, die weniger leicht zu verstehen ist. Beispiele hierfür sollen im folgenden behandelt werden.

## 2. Planare Komplexe im Kristallgitter

$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Ionen sind klassische planare Komplexe. Wäßrige Lösungen ihrer Alkali- oder Erdalkalisalze sind farblos, sie absorbieren weit jenseits der Sichtbarkeitsgrenze im UV [2]. In fester Form bilden sie mitunter tief farbige Kristalle. Treten mehrere Phasen mit verschiedenem Kristallwassergehalt auf, so sind diese meist an unterschiedlichen Farben zu erkennen. Die bei 25 °C ablaufenden Entwässerungsreaktionen



und



sind besonders deutliche Beispiele. Sie zeigen außerdem, daß die tiefe Farbe nicht gleichsinnig mit dem Wassergehalt verknüpft ist. Da weder die mit mehr oder weniger Wasser koordinierten Kationen noch die isolierten Anionen eine Absorption im Langwelligen und damit Farbigkeit verursachen können, muß diese Eigenschaft mit der Kristallstruktur zusammenhängen.

Nachdem von einigen voll hydratisierten Phasen die Abmessungen der Elementarzellen und die Lage der Pt-Atome bestimmt worden waren, erkannte Yamada einen Zusammenhang zwischen dem Pt-Pt-Abstand und der Farbe [3]. Er zeigte (Tabelle 1), daß eine Absorptionsbande bei umso niedrigerer Wellenzahl (größerer Wellenlänge) auftritt, je kürzer der Abstand der Komplexzentren voneinander ist, und konnte

Tabelle 1. Langwelliges Absorptionsmaximum einiger  $\text{M}^{\text{II}}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ -Phasen nach Yamada [3].

Kristallphase	Farbe	Pt-Pt-Abstand (Å)	$\bar{\nu}_{\text{max}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{Ca}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	gelb	3,38	22 800
$\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	gelbgrün	3,32	22 000
$\text{Mg}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	rot	3,16	18 000

[2] C. K. Jørgensen: Absorption Spectra of Complexes of Heavy Metals. Report of the European Research Office, US Department of the Army, Frankfurt, Contract No. DA 91-508 EUC-247, Oktober 1958.

[3] S. Yamada, Bull. chem. Soc. Japan 24, 125 (1951); in Tabelle 1 wurden die Abstände aus neueren Messungen [5] eingesetzt.

gleichzeitig nachweisen, daß diese Absorption in der Richtung der Pt–Pt-Achse polarisiert ist.

Weitere Untersuchungen, auch an entwässerten Erdalkali-tetracyanoplatinaten, bekräftigen diese Feststellungen<sup>[4, 5]</sup>. Als Beispiel für das Bauprinzip der farbigen Phasen sei die von *Bozorth* und *Pauling* untersuchte Struktur des roten Mg-Salzes betrachtet<sup>[6]</sup> (Abb. 4).

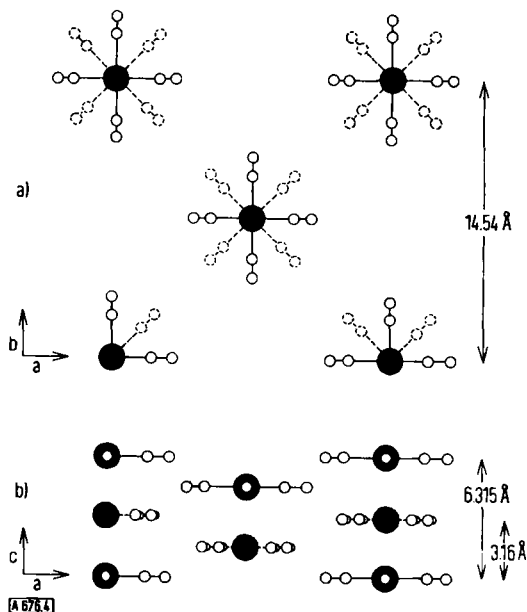


Abb. 4. Kristallstruktur von  $\text{Mg}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ .

a) Projektion parallel und b) Projektion senkrecht zur tetragonalen Achse.

● = Pt, ○–○ = CN. Die Mg-Lagen sind nicht bekannt.

In  $\text{Mg}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  bilden die Pt-Atome eine tetragonale, innenzentrierte Elementarzelle. Durch den Kristall ziehen sich also Pt-Ketten parallel zur c-Achse. Aus dem Auftreten schwacher Überstrukturlinien einer Zelle mit doppelter c-Kantenlänge darf man auf eine Stapelung der Komplexebenen schließen, bei der die CN-Gruppen gegeneinander verdreht „auf Lücke“ stehen, wie es in Abbildung 4 angedeutet ist. Eine derartige Anordnung wurde auch in anderen  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ -Strukturen gefunden<sup>[7, 8]</sup>.

Für unsere Betrachtung wichtig ist aber nur die aus den Abmessungen der Pt-Zelle sich ergebende Kettenperiode mit 3,155 Å.

Schon bei Zimmertemperatur verlieren diese roten Kristalle Wasser und wandeln sich in eine gelbe Phase um, in der die Pt-Atome eine triklinische Zelle bilden, deren kürzeste Kante 3,36 Å lang ist. Wahrscheinlich ändert sich bei der partiellen Entwässerung die Koordination an den  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen; jedenfalls ist unter den neuen Verhältnissen die Kettenperiode vergrößert. Offenbar ist die bindende Wechselwirkung in der Kette nicht sehr stark, da sie von anderen Gitterkräften aufgehoben werden kann. Dafür spricht auch die gute Löslichkeit dieser Phasen in Wasser.

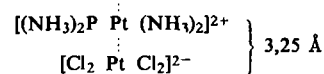
Immerhin zeigt Tabelle 2, in der die Pt–Pt-Abstände vieler derartiger Verbindungen zusammengestellt sind, daß die Kettenbildung in mehreren Kristallsystemen auftritt. Vor allem sei auf die tieffarbigen Phasen beim

Tabelle 2. Pt–Pt-Abstand (Kettenperiode) und Farbe von  $\text{M}^{II}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ -Phasen.

Kristallphase	Farbe	Pt–Pt-Abstand (Å)	Kristallsystem
$\text{Sr}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	farblos	3,60	monoklin [5, 10]
$\text{Ca}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	gelb	3,38	orthorh. [7]
$\text{Mg}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$	gelb	3,36	triklin [5]
$\text{K}_2\text{Sr}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	grünlichgelb	3,33	monoklin [5]
$\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	gelbgrün	3,32	monoklin [5, 11]
$\text{K}_2\text{Sr}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	violettrot	3,21	monoklin [5]
$\text{Be}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	dunkelrot	3,16	orthorh [9]
$\text{Mg}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	dunkelrot	3,16	tetrag. [5, 6]
$\text{Sr}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	violett	3,09	monoklin [5]

Be-, Mg-, Sr- und  $\text{K}_2\text{Sr}$ -Salz hingewiesen, die alle einen Pt–Pt-Abstand von weniger als 3,25 Å haben. Diese Erscheinung ist nicht etwa nur auf Tetracyanokomplexe beschränkt, sondern tritt auch mit anderen Liganden auf. So bilden die Dioxalatoplatinate(II) neben den normalen gelben Phasen mit isolierten  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ -Ionen ohne Pt–Pt-Wechselwirkung<sup>[12]</sup> oft rote Phasen, die sich allerdings meist rasch in die gelben umlagern.

An einer roten Modifikation des  $\text{Ca}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  konnten wir durch Einkristallaufnahmen die Konstanten des triklinen Gitters bestimmen<sup>[13]</sup>, aus denen sich ein Pt–Pt-Abstand von 3,18 Å berechnen läßt. Schon länger bekannt sind die Strukturen, die sich vom grünen Magnus-Salz  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  ableiten<sup>[14, 15]</sup>. In diesen sind die komplexen Kationen und Anionen



abwechselnd übereinander gestapelt, wodurch wieder Schwermetall-Ketten entstehen, deren Periode etwa 3,25 Å beträgt.

Im Gegensatz zu den bisherigen Beispielen wird die Kettenbildung hier elektrostatisch begünstigt, weil die Nachbarkomplexe entgegengesetzt geladen sind<sup>[16]</sup>. Ein kürzerer Abstand wird vermutlich durch die relativ großen Liganden verhindert. Ähnliche Anordnungen und Abstände sind ferner bekannt für Neutralkomplexe, z. B. Bis(2,3-butandiondioximato)platin(II)<sup>[17, 18]</sup>, und entsprechende Komplexe mit ande-

[9] K. Krogmann u. D. Stephan, unveröffentlicht.

[10] H. Lambot, Bull. Soc. roy. Sci. Liège 12, 522 (1943).

[11] H. Brasseur u. A. De Rassenfosse, Mém. Soc. roy. Sci. Liège 18, 1 (1933).

[12] R. Mattes u. K. Krogmann, Z. anorg. allg. Chem. 332, 247 (1964).

[13] K. Krogmann, Z. Naturforsch. 23b, 1012 (1968).

[14] E. G. Cox, F. W. Pinkard, W. Wardlaw u. G. H. Preston, J. chem. Soc. (London) 1932, 2527.

[15] M. Atoji, J. W. Richardson u. R. E. Rundle, J. Amer. chem. Soc. 79, 3017 (1957).

[16] J. R. Miller, J. chem. Soc. (London) 1961, 4452.

[17] C. Panattoni, E. Frasson u. R. Zannetti, Gazz. chim. ital. 89, 2132 (1959).

[18] C. Panattoni, E. Frasson u. R. Zannetti, Acta crystallogr. 12, 1027 (1959).

[4] M. L. Moreau-Colin, Bull. Soc. roy. Sci. Liège 34, 778 (1965).

[5] K. Krogmann u. D. Stephan, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[6] R. M. Bozorth u. L. Pauling, Physic. Rev. 39, 537 (1932).

[7] F. Fontaine, Bull. Soc. roy. Sci. Liège 33, 178 (1964).

[8] K. Krogmann u. H. D. Hausen, Z. anorg. allg. Chem. 358, 67 (1968).

ren Zentralatomen, vor allem  $\text{Pd}^{\text{II}}$  und  $\text{Ni}^{\text{II}}$  [19, 20] (Tabelle 3). Für derartige Strukturen ist bereits der Begriff der Säulenpackung (columnar stacking) geprägt worden [21]. In jüngster Zeit sind auch  $\text{Rh}^{\text{I}}$ - und  $\text{Ir}^{\text{I}}$ -Verbindungen dieser Art bekannt geworden, z. B. Dicarbonyl-2,4-pentandionato-rhodium(I) bzw. -iridium(I) [22–25].

Als Bausteine dieser Strukturen treten nur planare Einheiten auf: Neutralkomplexe oder planare Kationen und Anionen. Auch ohne eine bindende Metall-Metall-Wechselwirkung wird für derartige Einheiten eine parallele Schichtung zu einer dichten Packung führen und damit energetisch günstig sein. Wenn dabei allerdings die Zentralatome als nächste Nachbarn außerhalb der Komplexebenen auftreten und eine lineare Kette bilden, so verhindert dies die dichteste denkbare Packung und bringt mithin einen Verlust an van der Waalscher Anziehungsenergie. Bei der Bildung einer Kettenstruktur muß dieser Verlust durch einen entsprechenden Gewinn an Bindungsenergie in der Kette wettgemacht werden.

Ein deutlicher Hinweis auf das Vorhandensein einer bindenden Wechselwirkung ist sicher das Auftreten der tieffarbigen Phasen bei den Komplexsalzen mit besonders kurzen Abständen (Tabelle 2). Obwohl hier die planaren Einheiten gleichsinnig geladen und neben ihnen nicht planare, mehr oder weniger hydratisierte Kationen vorhanden sind, bilden sie eine Kettenstruktur.

## 2.1. Die Bindung in der Kette

Die Bindung entlang der Kette ist in der Reihe Ni, Pd, Pt bei den ersten beiden Elementen schwächer als beim Pt. Dies geht daraus hervor, daß bei den Tetracyanokomplexen nur das Pt Strukturen mit Kettenperioden kleiner als 3,25 Å bildet, wenn dafür die sonstigen Voraussetzungen günstig sind. In diesen Fällen tritt keine Isomorphie mit entsprechenden Komplexen der leichteren Zentralatome auf, obwohl die Abstände innerhalb der Komplexe sicher kaum verschieden sind [7], also die reinen Packungseffekte ähnlich sein müssen. Eine Isomorphie wird erst bei Kettenperioden größer 3,23 Å beobachtet und ist dann die Regel, wie einige Beispiele in Tabelle 3 zeigen.

Offenbar werden die 5d-Elektronen der Pt-Komplexe weiter und intensiver nach außen wirksam als die der analogen 4d- und 3d-Systeme.

[19] L. E. Godycki u. R. E. Rundle, *Acta crystallogr.* 6, 487 (1953).

[20] D. E. Williams, G. Wohlaer u. R. E. Rundle, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 755 (1959).

[21] J. R. Miller, *Advances inorg. Chem. Radiochem.* 4, 133 (1962).

[22] F. Bonati u. G. Wilkinson, *J. chem. Soc. (London)* 1964, 3156.

[23] F. Bonati u. R. Ugo, *Chim. e Ind. (Milano)* 46, 1332 (1964).

[24] N. A. Bailey, E. Coates, G. B. Robertson, F. Bonati u. R. Ugo, *Chem. Commun.* 1967, 1041.

[25] C. G. Pitt, L. K. Monteith, L. F. Ballard, J. P. Collman, J. C. Morrow, W. R. Roper u. D. Ulkü, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 4286 (1966).

Tabelle 3. M–M-Abstand (Kettenperiode) und Farbe in analogen Ni-, Pd- und Pt-Verbindungen.

Komplex	M–M- Abstand (Å)	Farbe	
Bis(2,3-butandiondioximato)Ni(II)	3,25	rot [19, 20, 28]	isomorph, orthorh.
Bis(2,3-butandiondioximato)Pd(II)	3,26	gelb [19, 20]	
Bis(2,3-butandiondioximato)Pt(II)	3,23	violett [18]	isomorph, orthorh.
$\text{Ca}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	3,38 [27]	orange [26, 28]	
$\text{Ca}[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	3,42	farblos [7]	isomorph, monoklin
$\text{Ca}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	3,36	gelb [7]	
$\text{Sr}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	3,65	orange [28, 29]	keine iso- morphen Phasen bekannt
$\text{Sr}[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	3,63	farblos [29]	
$\text{Sr}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	3,58	farblos [29]	
$\text{Mg}[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	?	farblos	
$\text{Mg}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	3,16	rot [6]	

Um das Auftreten planarer Komplexe zu erklären, bringt die Valenzstruktur-(VB-)Methode acht 5d-Elektronen des  $\text{Pt}^{2+}$  (Abb. 5a) in vier d-Orbitalen paarweise unter und bildet aus der fünften d-, einer 6s- und zwei 6p-Funktionen vier  $\text{sp}^2$ -Hybridfunktionen, deren Maxima nach den Ecken eines Quadrates um das Zentralatom gerichtet sind. Diese dienen zur Bindung der einsamen Elektronenpaare der vier Liganden, während das dritte p-Orbital unbesetzt bleibt (Abb. 5b). Bildet man unter Benutzung der  $5d_{z^2}$ - und der  $6p_z$ -Funktionen zwei weitere äquivalente Hybridorbitale (Abb. 5c), die beide mit einem Elektron des Zentralatoms besetzt werden können, so ist das  $\text{Pt}^{2+}$ -Ion in diesem Valenzzustand in der Lage, mit benachbarten Atomen gleicher Valenzstruktur eine lineare Kette zu bilden. Pro Bindung in der Kette wird von jedem Nachbarn ein Elektron beigesteuert.

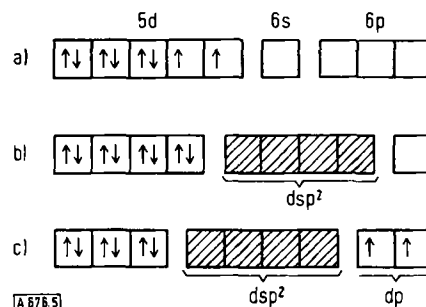


Abb. 5. Elektronenverteilung im  $\text{Pt}^{2+}$ -Ion.

a) ungestört, b) im  $\text{dsp}^2$ -Valenzzustand, c) mit zusätzlicher dp-Hybridisierung.

Dieses einfache Bild hat den Nachteil, daß es den Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und Abstand nicht erkennen läßt. Eine Molekülorbital-(MO-)Behandlung, wie sie zuerst Rundle, später Miller vorgeschlagen haben [30, 31], eignet sich besser für diesen

[26] H. Brasseur u. A. De Rassenfosse, *Bull. Soc. roy. Sci. Liège* 4, 68 (1935).

[27] Die bei [26] angegebene Gitterkonstante von 3,28 Å ist ungenau. Der hier eingesetzte Wert stammt aus einer eigenen Bestimmung.

[28] Die tiefere Farbe der Ni-Komplexe rührt von deren Ligandenfeldabsorptionen her, die im Gegensatz zu denen der Pd- und Pt-Komplexe hier noch im sichtbaren Bereich des Spektrums liegt, aber auch ohne Metall-Metall-Wechselwirkung auftritt.

[29] H. Lambot, *Bull. Soc. roy. Sci. Liège* 12, 522 (1943).

[30] R. E. Rundle, *J. phys. Chem.* 61, 45 (1957).

[31] J. R. Miller, *J. chem. Soc. (London)* 1965, 713.

Zweck. Man betrachtet zunächst die Wechselwirkung von zwei benachbarten Komplexzentren. Die beiden  $5d_{z^2}$ -Atomorbitale (AO) der Symmetrie  $a_{1g}$  spalten in ein antibindendes und ein bindendes MO mit der Symmetrie  $a_{2u}$  bzw.  $a_{1g}$  auf. Dasselbe geschieht mit den  $6p_z$ -AO der Symmetrie  $a_{2u}$  (Abb. 6a). Da vier Elektronen unterzubringen sind, werden die beiden unteren Niveaus besetzt, ein bindendes und ein antibindendes. Dies ergäbe insgesamt keinen bindenden Effekt. Berücksichtigt man aber, daß sich nicht entartete MO gleicher Symmetrie energetisch „abstoßen“ (Konfigurationswechselwirkung), so wird das untere  $a_{1g}$ -MO nach niedrigerer Energie, das obere nach höherer Energie verschoben (Abb. 6b). Dasselbe gilt für die  $a_{2u}$ -MO. Dadurch sinkt die Gesamtenergie des Systems, wenn eine Bindung eintritt.

Die Konfigurationswechselwirkung verändert auch den Typ der Orbitale: Die aus  $5d_{z^2}$  entstandenen MO erhalten etwas p-Charakter, die von  $6p_z$  etwas d-Anteil. Damit nähert sich das Resultat dem der Valenzstrukturmethode.

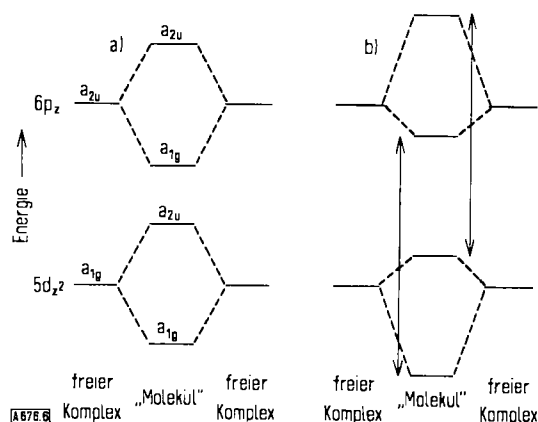


Abb. 6. MO-Schema für ein „Molekül“ aus zwei planaren Komplexen. a) ohne, b) mit Konfigurationswechselwirkung.

Erweitern wir nun diese Betrachtung auf eine Kette von Atomen (Abb. 7)! Anstelle der diskreten Niveaus entstehen jetzt Bänder. Je näher die Atome aneinanderrücken, desto breiter wird das Band und desto kleiner wird der Abstand des obersten besetzten Niveaus im  $d_{z^2}$ -Band zum untersten unbesetzten des  $p_z$ -Bandes.

Wegen der Konfigurationswechselwirkung sinkt die mittlere Energie der  $d_{z^2}$ -Elektronen mit abnehmender Kettenperiode und gibt damit einen bindenden Effekt.

Eine anschaulichere Beschreibung kann davon ausgehen, daß die unvollständige Abschirmung der Pt-Kernladung durch die  $5d$ -Elektronenwolke in Richtung der  $z$ -Achse noch etwas positive Kernladung wirksam werden läßt. Dies könnte die  $d_{z^2}$ -Elektronen des Nachbarkomplexes etwas stabilisieren, wenn sie nicht gleichzeitig durch die eigenen  $d_{z^2}$ -Elektronen abgestoßen würden, deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit ziemlich eng auf das Gebiet der  $z$ -Achse konzentriert ist (Abb. 1d). Wenn die  $5d_{z^2}$ -etwas den Charakter von  $6p_z$ -Elektronen annehmen können, so gewinnen sie mehr Bewegungsfreiheit seitlich der  $z$ -Achse, wodurch sich die interelektronische Abstoßung verringert.

Die Eigenschaften der bisher behandelten Verbindungen lassen sich zwanglos verstehen. Die langwellige Absorption, in der Kettenrichtung ( $z$ -Achse) polari-

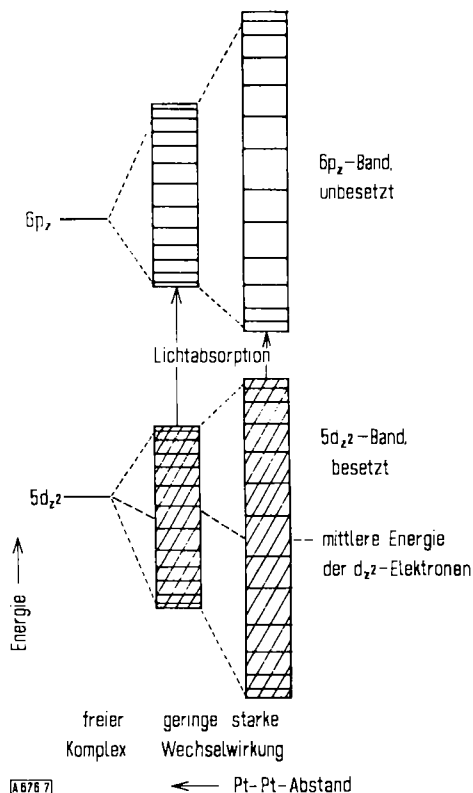


Abb. 7. Bandaufspaltung, Lichtabsorption und Abstand in der Kette aus Metallatomen.

siert, entspricht dem Übergang von den obersten besetzten Orbitalen des  $d_{z^2}$ -Bandes in das  $p_z$ -Band (Abb. 7). Sie erfordert umso weniger Energie, je näher sich die Pt-Atome kommen. Werden sie durch Licht-einstrahlung oder thermische Energie angeregt, sollte Leitfähigkeit in Richtung der Metallkette auftreten. Derartige anisotrope Halbleitereffekte sind auch beobachtet worden [25, 32].

## 2.2. Partiiell oxidierte Kettenverbindungen

Das  $d_{z^2}$ -Band ist bei  $Pt^{II}$ -Ketten voll besetzt. Die oberen Orbitale dieses Bandes wirken trotz Konfigurationswechselwirkung für die Kette antibindend, da sie sich oberhalb des  $d_{z^2}$ -Niveaus des freien Komplexes befinden (Abb. 8).

Man sollte daher eine Verstärkung der Bindung in der Kette erwarten, wenn man aus diesem Teil des Bandes

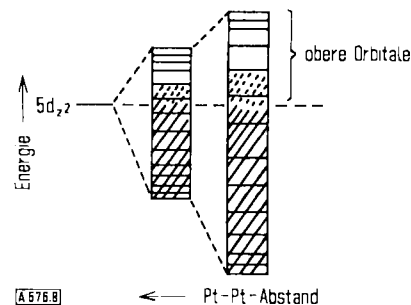


Abb. 8. Bandaufspaltung und -besetzung bei partiell oxidierten Metallketten. Die oberen Orbitale wirken antibindend.

[32] H. P. Fritz u. H. J. Keller, Z. Naturforsch. 20b, 1145 (1965).

Elektronen entfernen könnte. Um die Elektroneutralität des Gitters zu wahren, müßten dann entweder entsprechend viele negativ geladene Teilchen zusätzlich eingebaut oder positiv geladene Teilchen ausgebaut werden. Wir konnten Beispiele für beide Möglichkeiten finden.

Wenn man eine wäßrige Lösung eindunstet, in der die Komplexsalze  $K_2[Pt(CN)_4]$  und  $K_2[Pt(CN)_4Cl_2]$  etwa im Molverhältnis 5:1 gemischt sind, so erhält man kupferglänzende Nadeln der Zusammensetzung  $K_2[Pt(CN)_4]Cl_{0,32} \cdot 2,6 H_2O$ <sup>(8)</sup>. Ändert man das Verhältnis der Ausgangsverbindungen, so kristallisiert der überschüssige  $Pt^{II}$ - oder  $Pt^{IV}$ -Komplex neben der kupferglänzenden Substanz aus. Diese ist also eine wohldefinierte, aber nichtstöchiometrische Verbindung ohne erkennbare Phasenbreite.

Die Kristalle absorbieren bzw. reflektieren Licht fast vollständig, wenn es parallel zur Nadelachse polarisiert ist und senkrecht dazu eingestrahlt wird; bei senkrecht zu dieser Richtung polarisiertem Licht ist die Absorption im sichtbaren Bereich gering.

Im IR-Spektrum tritt keine Pt–Cl-Schwingung bei  $350\text{ cm}^{-1}$  auf, wie sie der  $[Pt(CN)_4Cl_2]^{2-}$ -Komplex zeigt – ein Hinweis darauf, daß keine Pt–Cl-Bindung mehr vorhanden ist. Die tetragonale Struktur<sup>(8)</sup> enthält Pt-Ketten (Abb. 9).

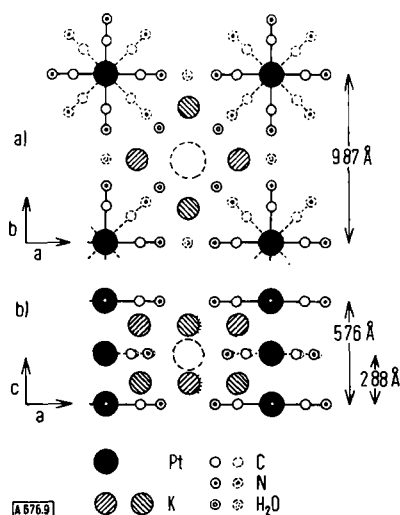


Abb. 9. Kristallstruktur von  $K_2[Pt(CN)_4]Cl_{0,32} \cdot 2,6 H_2O$ .

a) Projektion parallel und b) Projektion senkrecht zur tetragonalen Achse. Der große Kreis in der Mitte der Abbildungen deutet den Platz für das Chloratom an.

In Abbildung 9a sieht man in Richtung der c-Achse die planaren  $[Pt(CN)_4]$ -Komplexe übereinander, das Zentralatom in der Ecke der Zelle und auf der Mitte der c-Kante, die CN-Gruppen auf der a- und b-Achse sowie auf der Flächendiagonalen. Der zweite Komplex in jeder Zelle ist also um  $45^\circ$  gegen den anderen verdreht. In Abbildung 9b blickt man senkrecht auf die Kette und erkennt den kurzen Pt–Pt-Abstand von  $2,88\text{ Å}$ .  $Cl^-$  befindet sich im Zentrum der Zelle; es ist von acht Plätzen für die vier  $K^+$ -Ionen umgeben, die sich tetraedrisch anordnen.

Die wichtigsten Merkmale der Struktur sind:  $Pt^{II}$ - und  $Pt^{IV}$ -Komplexe können nicht unterschieden werden; alle Pt-Atome sind kristallographisch gleichartig. Die Periode der Pt-Kette ist um 10% kürzer als bei den

Verbindungen des  $Pt^{II}$ . Jede Zelle enthält einen Platz für  $Cl^-$ , entsprechend  $0,5\text{ }Cl^-$  pro Pt. Dieser Platz ist aber nur in 64% der Zellen besetzt, entsprechend  $0,32\text{ }Cl^-$  pro Pt. Die Oxidationszahl des Pt bleibt also bei  $+2,32$  stehen.

Diese Merkmale sind nach der vorausgehenden theoretischen Erörterung verständlich. Die Komplexe sind alle vom quadratisch-planaren Typ. Durch die partielle Oxidation bleiben antibindende Bandorbitale (Abb. 8) unbesetzt. Dies bewirkt eine stärkere Bindung in der Kette und damit auch eine Verkürzung des Abstands.

Man denke sich die Struktur schrittweise aus einer kristallographisch analogen (nicht existierenden) Phase des  $Pt^{II}$  mit einem Pt-Abstand von  $3,16\text{ Å}$  und einem unbesetzten Platz für  $Cl^-$  entwickelt. Jedes Defektelektron, das durch Oxidation im besetzten  $d_{z^2}$ -Band erzeugt wird, verstärkt und verkürzt die Bindung. Gleichzeitig wird eine Gitterlücke mit  $Cl^-$  besetzt: ein weiterer stabilisierender Effekt. Mit fortschreitender Oxidation wird der Gewinn an Bindungsenergie immer geringer, weil jetzt tiefer liegende Bandorbitale frei werden. Die abstoßenden Kräfte zwischen den freien Elektronenpaaren und zwischen den Liganden benachbarter Komplexe wachsen mit der Verringerung des Abstandes rasch an. Die Oxidationszahl und der Abstand stellen sich schließlich auf einen Wert ein, der vor allem von der Bandstruktur abhängt. Dies muß nicht notwendigerweise bei vollständig besetztem  $Cl^-$ -Platz der Fall sein.

Das Gegenstück zu dieser Struktur mit zusätzlichem Einbau von Anionen ist eine partiell oxidierte Kettenstruktur mit Lücken auf den Kationenplätzen. Beispiele haben wir vor allem bei Dioxalatoplatinat-Komplexen gefunden. Diese bilden aus einer Lösung von  $[Pt(C_2O_4)_2]^{2-}$ -Salzen nach Zugabe von wenig Oxidationsmittel wie  $Cl_2$  oder  $K_2Cr_2O_7$  einen violetten

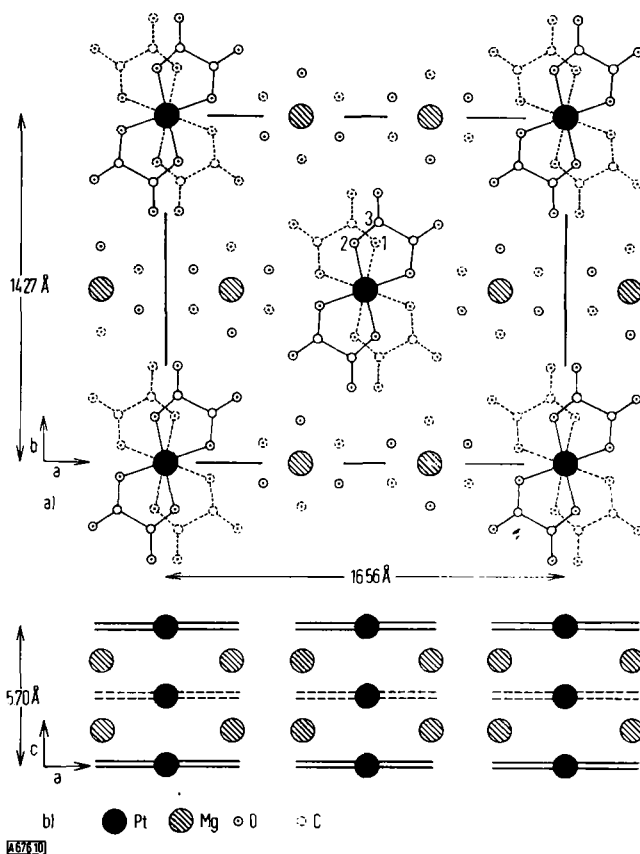


Abb. 10. Kristallstruktur von  $Mg_{0,82}[Pt(C_2O_4)_2] \cdot 5,3 H_2O$ .

a) Projektion parallel und b) Projektion senkrecht zur Pt-Kette. Die Parallelstriche deuten die Ebene der Oxalationen an.

Niederschlag, aus dem sich kupferglänzende Nadeln isolieren ließen<sup>[33]</sup>.

Die Suche nach brauchbaren Einkristallen für eine vollständige Strukturuntersuchung glückte zuerst bei  $\text{Mg}_{0,82}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5,3 \text{ H}_2\text{O}$ <sup>[34]</sup>. In dieser orthorhombischen, C-zentrierten Struktur<sup>[\*]</sup> sind die  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ -Komplexe versetzt übereinander gestapelt (Abb. 10). Die Pt-Ketten erstrecken sich in Richtung der c-Achse mit einer Periode von 2,85 Å (= c/2); das Pt hat eine mittlere Oxidationszahl von +2,36. Acht Plätze sind für das Mg vorhanden, jeder mit oktaedrischer  $\text{H}_2\text{O}$ -Umgebung, aber nur 40 % dieser Plätze sind besetzt. Die Stärke der Bindung in der Kette ist bei dieser Struktur aus den kurzen Abständen zwischen einigen Atomen benachbarter Komplexe abzulesen. So ist z. B. das O-Atom 1 aus Abbildung 10a vom C-Atom 3 des darüber liegenden Komplexes nur 2,95 Å, vom O-Atom 2 nur 2,97 Å entfernt. Derartig kurze intermolekulare Abstände werden sonst nie beobachtet. Im Kristall des Chinhydrons, in dem eine Bindung zwischen den Chinon- und Hydrochinonmolekülen auftritt, sind die kürzesten Abstände zwischen nicht verbundenen Atomen größer als 3,16 Å.

In Tabelle 4 sind die partiell oxidierten Phasen mit den wichtigsten Daten zusammengestellt. Ein strenger Zusammenhang zwischen Abstand und Oxidationszahl besteht danach nicht. Es fällt auf, daß die Di-oxalatokomplexe etwas höhere Oxidationszahlen und

Konfigurationswechselwirkung von vornherein stärker ist. Diese Vermutung sollte aber durch weitere Strukturbeispiele unterstützt oder durch Messungen bestätigt werden.

Hingewiesen sei auf den großen Abstand beim blauschwarzen  $\text{Mg}[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Cl}_{0,28} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ <sup>[35]</sup>, das in der gleichen tetragonalen Struktur wie das chlorfreie (nicht oxidierte) rote Salz kristallisiert. Die a-Achse ist mit 14,66 Å statt 14,54 Å etwas vergrößert, die c-Achse mit 5,97 Å statt 6,31 Å trotz des zusätzlichen Chlors erheblich verkürzt. Der Einbau des Chlors wird verhindern, daß der Pt–Pt-Abstand auf den sonst erreichten sinkt. Leider liegt für beide Phasen bisher keine vollständige Strukturuntersuchung vor<sup>[38]</sup>.

Die physikalischen Eigenschaften der partiell oxidierten Kettenverbindungen sind mit dem Bändermodell zu verstehen. Die Elektronen der oberen besetzten Orbitale des  $d_{z^2}$ -Bandes können durch polarisierte Absorption von Licht aller Wellenlängen in unbesetzte Niveaus des  $d_{z^2}$ - oder des  $p_z$ -Bandes angehoben werden. Davon rührt die tiefe Farbe der Pulver her, während der Kupferglanz der größeren Kristalle auf der polarisierten, spiegelnden Remission beruht. Wegen des unvollständig besetzten Bandes kann man Leitfähigkeit und Pauli-Paramagnetismus erwarten; beides wird auch beobachtet<sup>[8]</sup>. Die Ketten sind gewissermaßen eindimensionale Metalle, deren Elektronen einen schwachen, kaum temperaturabhängigen Paramagnetismus aufweisen. Bisher konnten Leitfähigkeitswerte bis zu  $10^{-2} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  in der Kettenrichtung beobachtet werden, die im Gegensatz zu den (wesentlich kleineren) Werten der  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Verbindungen bei Belichtung nicht ansteigen. Die Messung der Leitfähigkeit ist allerdings sehr schwierig, weil Störungen des Kristallgitters die eindimensionale Bewegung der Elektronen sehr viel stärker behindern können als in zwei- oder dreidimensionalen Leitern.

In den bisher bekannten Phasen treten nur Oxalat und Cyanid als Liganden am Platin auf. Diese Einschränkung dürfte wohl nur zufällig sein. Man wird lediglich erwarten, daß für größere Liganden die sterische Behinderung zu stark sein kann, und wird daher vor allem bei C-, N-, O- und vielleicht F-Komplexen nach weiteren Beispielen suchen müssen. Ein Hinweis kann die Beobachtung von Wöhler sein, daß in frisch gefälltem  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Oxidhydrat das Pt allmählich eine höhere Oxidationszahl annimmt, die aber nicht über +2,5 hinausgeht<sup>[39]</sup>. Eine röntgenographische Untersuchung dieser Phasen ist aber noch nicht möglich gewesen. Waser und McClanahan jr. berichten von einer Verbindung  $\text{NaPt}_3\text{O}_4$ , in der ein Pt–Pt-Abstand von 2,85 Å auftritt<sup>[40]</sup>. In einer Verbindung dieser Zusammensetzung hat Pt die Oxidationszahl +2,33.

Viele der behandelten Substanzen sind übrigens wegen ihrer auffälligen Farbe schon vor längerer Zeit beschrieben worden<sup>[41–45]</sup>; ihre ungewöhnliche Stöchiometrie konnte aber mit den damaligen Bindungsvorstellungen nicht vereinbart werden.

[38] Die Struktur des nicht oxidierten  $\text{MgPt}(\text{CN})_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$  ist z. Zt. im kristallographischen Laboratorium der Universität Liège in Arbeit (persönliche Mitteilung). Von der oxidierten Phase waren bisher keine Einkristalle zu erhalten.

[39] L. Wöhler, Z. anorg. allg. Chem. 40, 457 (1904).

[40] J. Waser u. E. D. McClanahan jr., J. chem. Physics 19, 413 (1951).

[41] W. Knop u. G. Schneidermann, J. prakt. Chem. 37, 462 (1846).

[42] E. A. Hadow, Quart. J. chem. Soc. 14, 104 (1861).

[43] T. H. Wilm, Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 1436 (1888).

[44] L. A. Levy, J. chem. Soc. (London) 1912, 1081.

[45] A. Söderbaum, Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 567 (1888).

Tabelle 4. Partiiell oxidierte Kettenverbindungen des Platins.

Komplex	Oxidationszahl	Kristallsystem	Pt–Pt-Abstand (Å)
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Cl}_{0,32} \cdot 2,6 \text{ H}_2\text{O}$	+2,32	tetragonal	2,880 [8]
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0,30} \cdot 2,3 \text{ H}_2\text{O}$	+2,30	tetragonal	2,887 [8]
$\text{Mg}[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Cl}_{0,28} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$	+2,28	tetragonal	2,985 [35]
$\text{K}_{1,74}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 1,8 \text{ H}_2\text{O}$	+2,26	triklin	2,960 [36]
$\text{Li}_{1,64}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	+2,36	orthorh.	2,81 [37]
$\text{Na}_{1,67}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	+2,33	triklin	2,88 [37]
$\text{K}_{1,62}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	+2,38	triklin	2,85 [37]
$\text{K}_{1,62}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x \text{ H}_2\text{O}$	+2,38	monoklin	2,81 [37]
$\text{K}_{1,64}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot y \text{ H}_2\text{O}$	+2,36	orthorh.	2,83 [37]
$\text{K}_{1,64}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot z \text{ H}_2\text{O}$	+2,36	orthorh.	2,82 [37]
$(\text{NH}_4)_{1,64}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$	+2,36	orthorh.	2,82 [37]
$\text{Mg}_{0,82}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5,3 \text{ H}_2\text{O}$	+2,36	orthorh.	2,85 [37]
$\text{Mg}_{0,82}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot x \text{ H}_2\text{O}$	+2,36	triklin	2,84 [37]
$\text{Mg}_{0,82}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot y \text{ H}_2\text{O}$	+2,36	orthorh.	2,84 [37]
$\text{Ca}_{0,84}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	+2,32	orthorh.	2,83 [37]
$\text{Sr}_{0,84}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	+2,32	orthorh.	2,85 [37]
$\text{Ba}_{0,84}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	+2,32	orthorh.	2,85 [37]
$\text{H}_{1,60}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	+2,40	orthorh.	2,80 [37]
$\text{H}_{1,60}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$	+2,40	monoklin	2,82 [37]

etwas kürzere Abstände als die Tetracyanoplatinate aufweisen. Dies könnte bedeuten, daß die Tetracyanoplatinate eine andere Bandstruktur haben, daß an der oberen Bandgrenze die Orbitaldichte geringer oder die

[33] K. Krogmann u. P. Dodel, Chem. Ber. 99, 3402 (1966).

[34] K. Krogmann, Z. anorg. allg. Chem. 358, 97 (1968).

[\*] Bei einer C-zentrierten Struktur wird nach der Translation um (a/2 + b/2) (= halbe Diagonale der C-Fläche) eine zum Ausgangspunkt identische Atomanordnung erreicht.

[35] K. Krogmann u. G. Ringwald, Z. Naturforsch. 23b, 1112 (1968).

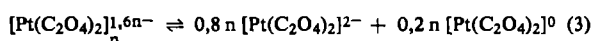
[36] K. Krogmann u. H. D. Hausen, Z. Naturforsch. 23b, 1111 (1968).

[37] K. Krogmann u. P. Dodel, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

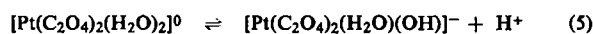
### 2.3. Verhalten partiell oxidierter Kettenverbindungen in Lösung

Sind in den Lösungen partiell oxidierter Kettenverbindungen polymere Anionen vorhanden? Auffallend ist die verminderte Löslichkeit der Verbindungen. Wenn die  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Komplexe sich mäßig in Wasser lösen, wie etwa die Alkalidioxalatoplatinate(II), so sind die entsprechenden partiell oxidierten Phasen schwer löslich. Die Tetracyanoplatinate(II) sind mit wenigen Ausnahmen sehr leicht löslich, ihre oxidierten Formen weniger, aber noch gut. Die Spektren der Lösungen können bei Tetracyanokomplexen stets, bei Dioxalatokomplexen nur bei geringer Konzentration als Superpositionen der Spektren entsprechender Mengen von  $\text{Pt}^{\text{II}}$ - und  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ -Verbindungen angesehen werden. Es tritt also in jedem Falle in der Lösung eine Disproportionierung ein. Bei den Dioxalatokomplexen konnten wir aber bei genügend hoher Konzentration pH-abhängige Polymerisationsgleichgewichte nachweisen<sup>[33,46]</sup>, an denen sicher auch Ketten beteiligt sind. Konzentrierte Lösungen sind blauschwarz und zeigen hohe Extinktion ( $\epsilon > 10^4$ ) im Gegensatz zu den schwachgelben verdünnten Lösungen.

Eine Kettenverbindung mit der Oxidationszahl 2,4 enthält lineare, unendliche  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_n^{1,6n-}$ -Anionen ( $n = \infty$ ). Die Depolymerisation, die in Wirklichkeit über viele Stufen erfolgt, läßt sich idealisieren durch folgendes Gleichgewicht:



Die  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ -Komplexe vervollständigen ihre Koordination durch Anlagerung von Wasser, aus dem schließlich Protonen abgespalten werden können:



Setzt man Säure zu, so wird die Abdissoziation des Protons aus dem  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ -Komplex zurückgedrängt, was die Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  und damit schließlich die Polymerisation begünstigt. Verdünnte, schwach gelbe Lösungen werden daher beim Zusatz von Säure blau. Erhöhte Temperatur und Verdünnung bewirken dagegen Depolymerisation und Farbumschlag nach Gelb.

Bei Tetracyanokomplexen wurden ähnliche Polymerisationserscheinungen in Lösung bisher nicht gemessen. Man beobachtet allerdings beim Auflösen der Kristalle blaue Schlieren, die von der Oberfläche ausgehen und in der Lösung schwinden.

[46] K. Krogmann u. P. Dodel, Chem. Ber. 99, 3408 (1966).

### 2.4. Partiiell oxidierte Kettenverbindungen mit anderen Zentralatomen

Planare  $d^8$ -Komplexe kennt man nicht nur von  $\text{Pt}^{\text{II}}$ , sondern auch von  $\text{Pd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Au}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ir}^{\text{I}}$  und  $\text{Rh}^{\text{I}}$ . Von den ersten beiden wissen wir bereits, daß ihre Tendenz zur Bildung nicht oxidierten Ketten geringer als die des Platins ist. Dasselbe gilt für  $\text{Au}^{\text{III}}$ , dessen d-Orbitale wegen der höheren Ladung weniger ausgedehnt sind. Bei  $\text{Pd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  und  $\text{Au}^{\text{III}}$  fanden wir bis jetzt keine Beispiele für partiell oxidierte Kettenverbindungen.

Dagegen könnten  $\text{Ir}^{\text{I}}$  und eventuell auch  $\text{Rh}^{\text{I}}$  geeignete Zentralatome sein. In planaren Komplexen sollten ihre d-Elektronen weiter nach außen wirken; man kennt von beiden bereits nicht oxidierte Kettenverbindungen<sup>[22-25]</sup>. Allerdings sind hier die d-Elektronen so reaktionsfähig, daß z. B.  $[\text{Ir}(\text{CN})_4]^{3-}$ -Ionen auch nichtwäßrigen Lösungsmitteln wie Alkohol Protonen entziehen und Komplexe wie  $\text{K}_3[\text{IrH}(\text{CN})_5]^{3-}$  bilden<sup>[47,48]</sup>. Die Isolierung geeigneter Komplexe ist daher vorerst noch das Hauptproblem.

Dennoch stießen wir auf eine bereits bekannte Verbindung, die zu den partiell oxidierten Kettenverbindungen zu rechnen ist. Ihr wurde bisher die Formel  $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}$  zugeschrieben<sup>[49]</sup>; tatsächlich enthält sie etwas mehr Chlor und muß als  $\text{Ir}(\text{CO})_{2,9}\text{Cl}_{1,1}$  formuliert werden. Ihre vollständige Strukturaufklärung ist noch nicht abgeschlossen, doch steht bereits fest, daß in dieser orthorhombisch kristallisierenden Verbindung die Ir-Atome Ketten mit dem Abstand 2,85 Å bilden<sup>[50]</sup>. Hier liegt offenbar eine weitere Variante der bisherigen Kettenstrukturen vor. In den planaren Komplexen wird die durch die partielle Oxidation auftretende positive Ladung durch statistischen Austausch eines der neutralen CO gegen  $\text{Cl}^-$  ausgeglichen.

*Die Herren Dr. P. Dodel, Dr. R. Mattes, Dr. H. D. Hausen, Dr. D. Stephan, Dr. H. Knittel und Dr. W. Binder sowie Fräulein G. Ringwald trugen durch ihren persönlichen Einsatz entscheidend dazu bei, die mitgeteilten Ergebnisse zu erarbeiten. Ich möchte ihnen dafür herzlich danken. Herrn Prof. Dr. J. Goubeau schulde ich ebenso wie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma W. C. Heraeus GmbH, Hanau, Dank für großzügige Unterstützung.*

Eingegangen am 29. Februar 1968 [A 676]

[47] K. Krogmann u. W. Binder, Angew. Chem. 79, 902 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 881 (1967).

[48] K. Krogmann u. W. Binder, J. organometallic Chem. 11, P 27 (1968).

[49] W. Hieber, H. Lagally u. A. Mayr, Z. anorg. allg. Chem. 246, 138 (1941).

[50] K. Krogmann, H. D. Hausen u. W. Binder, Angew. Chem. 80, 844 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 812 (1968).