

Reinhard Nast und Hans-Dieter Moerler

## Cyano- und Carbonylcyanokomplexe von Platin(0)

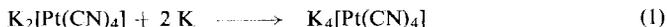
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 10. Dezember 1968)

Die Reduktion einer Lösung von  $K_2[Pt(CN)_4]$  in flüssigem Ammoniak mit Kalium führt entgegen den Literaturangaben zur Bildung des  $[Pt(CN)_2]^{2-}$ -Anions, das mit Tetraphenylphosphoniumchlorid als gelbes  $[(C_6H_5)_4P]_2[Pt(CN)_2(NH_3)_2]$  gefällt wird. Dieser Komplex wird im Vakuum zum roten diamagnetischen  $[(C_6H_5)_4P]_2[Pt(CN)_2]$  abgebaut. Die Umsetzung des Kaliumdicyanoplatinats(0) mit  $P(C_6H_5)_3$  bzw.  $(C_6H_5)_2P-CH_2-P(C_6H_5)_2$  liefert unter Totalsubstitution die schon bekannten Platin(0)-Verbindungen  $Pt[P(C_6H_5)_3]_4$  bzw.  $Pt[(C_6H_5)_2P-CH_2-P(C_6H_5)_2]_2$ . Mit *o*-Phenanthrolin reagiert eine Lösung von  $K_2[Pt(CN)_2]$  in fl.  $NH_3$  unter Bildung eines gelbgrünen kristallinen diamagnetischen Adduktes der wahrscheinlichen Struktur  $[K \cdot 2 o-C_{12}H_8N_2]_2[Pt(CN)_2 \cdot o-C_{12}H_8N_2]$ . — Eine Suspension von  $[(C_6H_5)_4P]_2[Pt(CN)_2(NH_3)_2]$  in flüssigem Ammoniak bildet mit CO das gelbbraune diamagnetische  $[(C_6H_5)_4P]_2[Pt(CN)_2(CO)_2]$ . Das IR-Spektrum der Verbindung beweist die pseudotetraedrische Struktur des mit dem hypothetischen  $Pt(CO)_4$  isoelektronischen  $[Pt(CN)_2(CO)_2]^{2-}$ -Anions.

■

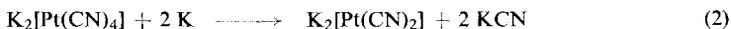
Vor einer Reihe von Jahren haben *Burbage* und *Fernelius*<sup>1)</sup> ein Kalium-tetracyanoplatinat(0) beschrieben, das durch Reduktion von Kalium-tetracyanoplatinat(II) mit Kalium in flüssigem Ammoniak als farbloser Niederschlag nach Gleichung (1)



gebildet werden soll. Da sowohl Platin(0)<sup>2)</sup> als auch Palladium(0)<sup>3)</sup> jedoch *Di*alkynylkomplexe des Typs  $K_2[M(C \equiv CR)_2]$  ( $M = Pt, Pd$ ) bilden, haben wir die Darstellung des Cyanokomplexes des Platins(0) erneut versucht.

### 1. Darstellung und Eigenschaften von $[(C_6H_5)_4P]_2[Pt(CN)_2]$

Bereits einige Vorversuche<sup>4)</sup> ergaben, daß die Reduktion des in flüssigem Ammoniak leicht löslichen Kalium-tetracyanoplatinats(II) mit Kalium nach der Gleichung



1) J. J. Burbage und W. C. Fernelius, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1485 (1943).

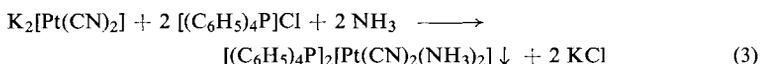
2) R. Nast und W.-D. Heinz, Chem. Ber. **95**, 1478 (1962).

3) R. Nast und W. Hörl, Chem. Ber. **95**, 1470 (1962).

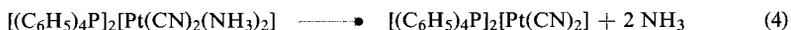
4) R. Nast und W.-D. Heinz, unveröffentlicht.

verläuft. Die Reindarstellung des auch bei  $-50^\circ$  in flüssigem Ammoniak merklich löslichen und sehr temperaturempfindlichen Kalium-dicyanoplatinats(0) gelang jedoch nicht. Versuche, das  $[\text{Pt}(\text{CN})_2]^{2-}$ -Anion in flüssigem Ammoniak mit den größeren Kationen  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  und  $\text{Ba}^{2+}$  zu fällen, scheiterten gleichfalls. Erst die Anwendung des großvolumigen Tetraphenylphosphonium-Kations führte zum Erfolg.

Beim Versetzen einer nach Gl. (2) erhaltenen farblosen Lösung von  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_2]$  in flüssigem Ammoniak mit Tetraphenylphosphoniumchlorid wird nach Gleichung (3)



das gelbe Tetraphenylphosphonium-dicyanodiamminplatinat(0) ausgefällt. Der Komplex ist nur unter  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre bei Raumtemperatur stabil und geht unter  $\text{N}_2$  oder im Vakuum nach Gleichung (4)



in das ziegelrote diamagnetische Tetraphenylphosphonium-dicyanoplatinat(0) über. Damit ist entgegen den älteren Literaturangaben die Bildung eines Dicyanokomplexes von Platin(0) nach Gl. (2) gesichert.

Festes  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_2]$  ist außerordentlich sauerstoffempfindlich. An der Luft verfärbt es sich augenblicklich über Gelb nach Weiß. In Äther, Dioxan, Tetrahydrofuran, Petroläther, Benzol, Xylol, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylacetat und Aceton ist der Komplex praktisch unlöslich. Mit Methanol, Äthanol, Nitrobenzol, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Chloroform und Methylenechlorid bildet der Komplex gelbe Lösungen, die sich jedoch selbst unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre innerhalb weniger Minuten unter Entfärbung zersetzen. Beim Erhitzen im Hochvakuum schmilzt der feste Komplex zwischen  $120$  und  $150^\circ$  zu einem orangefarbenen Öl, das bei  $200^\circ$  unter Gasentwicklung Triphenylphosphin und Benzonitril abspalte.

Die Oxydationsstufe Null des zentralen Platin-Atoms konnte durch jodometrische Titration in alkoholischer Lösung bestätigt werden. Es wurden  $99,9\%$  des nach der Gleichung (5)



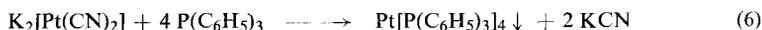
zu erwartenden Jodverbrauchs gefunden.

Das in Nujolsuspension aufgenommene IR-Spektrum von  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_2]$  zeigt außer den Phenylgruppen-Schwingungen nur eine scharfe intensive  $\nu_{\text{CN}}$ -Bande bei  $2112/\text{cm}$ . Diese liegt wesentlich niedriger als im zu Vergleichszwecken erstmals hergestellten  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Komplex  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$  ( $\nu_{\text{CN}} = 2122/\text{cm}$ ). Dies ist auf eine im Vergleich zum  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  verstärkte  $\pi$ -Rückbindung von  $\text{Pt}^0$  zu den Liganden zurückzuführen.

Aus dem Auftreten nur einer  $\nu_{\text{CN}}$ -Absorption im  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_2]$  läßt sich nicht mit Sicherheit auf einen einkernigen linearen Bau des  $[\text{Pt}(\text{CN})_2]^{2-}$ -Anions schließen. Es wurde deshalb untersucht, inwieweit das  $[\text{Pt}(\text{CN})_2]^{2-}$ -Ion zusätzlich Liganden unter Auffüllung zur Koordinationszahl 4 zu addieren vermag. Hierbei wurden solche gewählt, die neben einer Donorfunktion auch  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften besitzen.

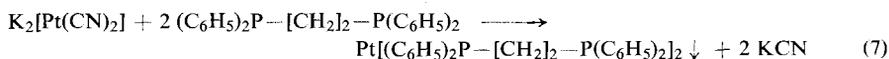
## 2. Umsetzung von $K_2[Pt(CN)_2]$ mit $(C_6H_5)_3P$ bzw. $(C_6H_5)_2P-[CH_2]_2-P(C_6H_5)_2$

Zunächst wurde eine Lösung von  $K_2[Pt(CN)_2]$  in flüssigem Ammoniak mit einer Lösung von Triphenylphosphin in einem Ammoniak-Äther-Gemisch versetzt. Hierbei wird nach Gleichung (6)



das bereits bekannte gelbe Tetrakis(triphenylphosphin)-platin(0) gebildet<sup>5,6)</sup>.

Analog verläuft die Umsetzung des  $K_2[Pt(CN)_2]$  mit 1.2-Bis-diphenylphosphinoäthan in  $NH_3$ /Äther zum bekannten goldgelben  $Pt[(C_6H_5)_2P-[CH_2]_2-P(C_6H_5)_2]_2^{7)}$ .



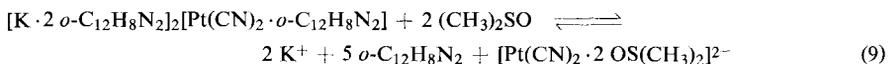
Die erhaltenen Produkte wurden durch Analysen, Schmelzpunkt sowie IR-Spektren identifiziert. Die Umsetzungen (6) und (7) verlaufen auch dann im angegebenen Sinne, wenn die Liganden im Unterschuß angeboten werden. Eine Addition der Phosphinliganden *ohne* gleichzeitige Totalsubstitution ist also unter diesen Bedingungen nicht möglich.

## 3. Umsetzung von $K_2[Pt(CN)_2]$ mit *o*-Phenanthrolin

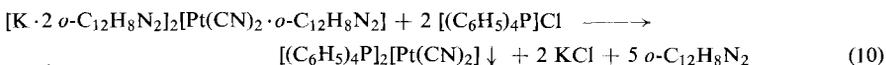
Einen anderen Verlauf nimmt die Umsetzung von  $K_2[Pt(CN)_2]$  mit *o*-Phenanthrolin in flüssigem Ammoniak. Für die Struktur des nach Gleichung (8) gebildeten gelb-



grünen kristallinen Adduktes nehmen wir eine Koordination von je zwei Phenanthrolin-Liganden an die Kalium-Ionen und eines Phenanthrolin-Liganden an das zentrale Platin entsprechend  $[K \cdot 2 o-C_{12}H_8N_2]_2[Pt(CN)_2 \cdot o-C_{12}H_8N_2]$  an. Eine Koordination des Phenanthrolins an Alkali-Ionen wird auch in dem schon lange bekannten Perchlorat<sup>8,9)</sup>  $[Na \cdot 2 C_{12}H_8N_2]ClO_4$  vermutet. Damit in Übereinstimmung ist auch das kryoskopische Verhalten des Komplexes in Dimethylsulfoxid. Aus den gefundenen Gefrierpunktserniedrigungen errechnen sich für  $c = 0$  acht kryoskopisch wirksame Teilchen, was mit der Dissoziation des Komplexes gemäß (9) übereinstimmt.



Auch die Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda_\infty$  (20°) in Dimethylsulfoxid entspricht mit  $40.1 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Val^{-1}$  der eines drei-ionigen Elektrolyten. Eine analoge Dissoziation der Verbindung scheint auch in siedendem Ammoniak zu erfolgen, da bei der Zugabe von Tetraphenylphosphoniumchlorid nach Gleichung (10)



das Dicyanoplatinat(0) gefällt wird und das gesamte *o*-Phenanthrolin mit Benzol extrahierbar ist.

<sup>5)</sup> L. Malatesta und C. Carriello, J. inorg. nuclear Chem. **8**, 561 (1958).

<sup>6)</sup> L. Malatesta und C. Carriello, J. chem. Soc. [London] **1958**, 2323.

<sup>7)</sup> J. Chatt und G. A. Rowe, Nature [London] **191**, 1191 (1961).

<sup>8)</sup> P. Pfeiffer und W. Christeleit, Z. anorg. allg. Chem. **239**, 133 (1938).

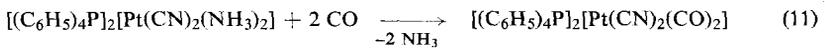
<sup>9)</sup> A. A. Schilt und R. C. Taylor, J. inorg. nuclear Chem. **9**, 211 (1959).

Das luftempfindliche, unter Stickstoff jedoch unbegrenzt haltbare  $K_2[Pt(CN)_2] \cdot 5 C_{12}H_8N_2$  zeigt wie das freie *o*-Phenanthrolin einen mit sinkender Temperatur stark ansteigenden Diamagnetismus. Für das pseudotetraedrische  $[Pt(CN)_2 \cdot C_{12}H_8N_2]^{2-}$ -Anion sind zwei  $\nu_{CN}$ -Frequenzen zu erwarten. Das IR-Spektrum des KBr-Preßlings sowie einer Lösung in Dimethylsulfoxid zeigt jedoch nur eine scharfe, sehr intensive  $\nu_{CN}$ -Bande bei 2025/cm.

#### 4. Darstellung und Eigenschaften von $[(C_6H_5)_4P]_2[Pt(CN)_2(CO)_2]$

Die kürzlich beschriebene Isolierung des Dicyanodicarbonylnickolat(0)-Komplexes  $[(C_6H_5)_4P]_2[Ni(CN)_2(CO)_2]^{10)}$  gab Anlaß, auch die Darstellung der analogen Platinverbindung zu versuchen.

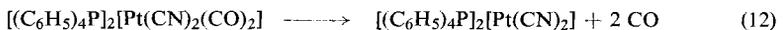
Dies gelingt durch mehrstündiges Behandeln einer Suspension des gelben Diammin-dicyanoplatin(0)-Komplexes in flüssigem Ammoniak mit trockenem sauerstoff-freiem Kohlenmonoxid.



In heterogener Reaktion wird quantitativ das reine, schwach gelblich braune, diamagnetische Tetraphenylphosphonium-dicyanodicarbonylplatinat(0) gebildet.

Der Komplex ist unter trockenem Stickstoff haltbar und wird an der Luft augenblicklich unter Farbaufhellung zersetzt. In unpolaren organischen Lösungsmitteln (Äther, Dioxan, Tetrahydrofuran, Benzol, Xylol, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan, Äthylacetat) ist er unlöslich, von polaren und protonenaktiven Solventien wird er unter stürmischer CO-Entwicklung zersetzt. Die gasanalytische Bestimmung des CO-Gehaltes der Verbindung läßt sich durch eine quantitativ verlaufende Zersetzung mit Jod/Pyridin durchführen. Die Oxydationsstufe Null des zentralen Platinatoms im Komplex konnte wiederum durch jodometrische Titration in alkoholischer Lösung bewiesen werden. Es wurden 99,5% des nach Gl. (5) geforderten Jodverbrauchs gefunden.

Thermisch verhält sich der Komplex abweichend von der analogen Nickelverbindung  $[(C_6H_5)_4P]_2[Ni(CN)_2(CO)_2]$ . Während letztere unter Abspaltung von Benzotrinitril unter Erhaltung der Ni-CO-Bindung in  $Ni(CO)_2 \cdot 2 P(C_6H_5)_3$  übergeht<sup>10)</sup>, zerfällt der Platinkomplex bei 120° im Hochvakuum quantitativ gemäß



Die Pt-CO-Bindung ist offensichtlich wesentlich schwächer als die Ni-CO-Bindung.

Das IR-Spektrum des Komplexes (Tab. 1) zeigt je zwei intensive, scharf ausgebildete  $\nu_{CN}$ - und  $\nu_{CO}$ -Banden, wie es die Schwingungsanalyse für das pseudotetraedrische, mit  $Pt(CO)_4$  isoelektronische  $[Pt(CN)_2(CO)_2]^{2-}$ -Anion fordert.

Tab. 1. IR-Absorptionsbanden ( $cm^{-1}$ ) von  $[(C_6H_5)_4P]_2[Pt(CN)_2(CO)_2]$  im  $\nu_{CN}$ - und  $\nu_{CO}$ -Bereich. (Aufgenommen mit Perkin-Elmer Spektrophotometer, Modell 225)

Medium	$\nu_{CN}$		$\nu_{CO}$	
CsJ	2078	2088	1904	1853
KBr	2078	2087	1908	1856
Nujol	2078	2088	1907	1853

10) R. Nast und H.-D. Moerler, Chem. Ber. **99**, 3787 (1966).

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie* sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen.

## Beschreibung der Versuche

Alle Umsetzungen wurden unter völligem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in geschlossenen Apparaturen durchgeführt. Die zunächst für alle weiteren Umsetzungen benötigten Lösungen von  $K_2[Pt(CN)_2]$  in fl.  $NH_3$  müssen durch Kühlung aller Verbindungsrohre und -hähne vor dem Verdampfen geschützt werden, da festes  $K_2[Pt(CN)_2]$  sich schon unterhalb  $-20^\circ$  unter Abscheidung von schwarzem Pt zersetzt. Bei der Herstellung einer Lösung von  $K_2[Pt(CN)_2]$  nach Gl. (2) muß exakt stöchiometrisch gearbeitet werden, da sowohl  $KNH_2$ , das sich aus überschüssigem Kalium unter der katalytischen Wirkung der Platinverbindung bildet, als auch überschüssiges, noch nicht reduziertes  $K_2[Pt(CN)_4]$  mit Tetraphenylphosphoniumchlorid unter Fällung von  $(C_6H_5)_3P=NH^{11)}$  bzw.  $[(C_6H_5)_4P]_2[Pt(CN)_4]$  reagieren.

1. *Tetraphenylphosphonium-dicyanodiamminplatinat(0)*,  $[(C_6H_5)_4P]_2[Pt(CN)_2(NH_3)_2]$ , und *Tetraphenylphosphonium-dicyanoplatinat(0)*,  $[(C_6H_5)_4P]_2[Pt(CN)_2]$ : 154 mg (3.94 mg-Atom) frisch dest., in einer Ampulle eingeschmolzenes Kalium werden im  $NH_3$ -Gegenstrom in ein  $G_3$ -Frittengefäß gebracht und nach Zertrümmerung der Ampulle in 50 ccm fl.  $NH_3$  gelöst. In diese Lösung wird solange trockenes pulverisiertes  $K_2[Pt(CN)_4]$  eingetragen, bis die siedende Kaliumlösung gerade entfärbt ist. Sie wird nun zu einer Lösung von 1.7 g (4.53 mMol)  $[(C_6H_5)_4P]Cl$  in 100 ccm fl.  $NH_3$  filtriert. Der nach Durchmischen sofort ausfallende zitronengelbe Niederschlag von  $[(C_6H_5)_4P]_2[Pt(CN)_2(NH_3)_2]$  wird ca. 10 Min. in der siedenden Lösung gehalten, filtriert und 5mal mit je 30 ccm fl.  $NH_3$  gewaschen, Ausb. ca. 97%. Der nur unter  $NH_3$ -Atmosphäre beständige Komplex wird sofort zur Analyse gebracht.

$C_{48}H_{40}P_2[Pt]C_2H_6N_4$  (960.1) Ber. Pt 20.19 2  $NH_3$  3.54 Gef. Pt 20.48  $NH_3$  3.34

Der so erhaltene Diamminkomplex geht i. Hochvak. bei Raumtemp. innerhalb von 3 Stdn. quantitativ in das rote  $[(C_6H_5)_4P]_2[Pt(CN)_2]$  über.

$C_{48}H_{40}P_2[Pt]C_2N_2$  (926.0) Ber. Pt 21.08 C 64.85 H 4.38 N 3.03 P 6.69  
Gef. Pt 21.09 C 65.11 H 4.41 N 3.19 P 6.66

2. *Tetraphenylphosphonium-tetracyanoplatinat(II)*,  $[(C_6H_5)_4P]_2[Pt(CN)_4]$ : Eine filtrierte Lösung von 750 mg (1.95 mMol)  $K_2[Pt(CN)_4]$  in 75 ccm Wasser wird unter Rühren mit einer filtrierten Lösung von 1.7 g (4.53 mMol)  $[(C_6H_5)_4P]Cl$  in 75 ccm Wasser versetzt. Der sofort gebildete weiße flockige Niederschlag wird 5mal mit je 30 ccm Wasser gewaschen und 6 Stdn. i. Hochvak. bei Raumtemp. über  $P_2O_5$  getrocknet, Ausb. praktisch quantitativ.

$C_{48}H_{40}P_2[Pt]C_4N_4$  (978.1) Ber. Pt 19.96 C 63.85 H 4.12 N 5.73 P 6.34  
Gef. Pt 19.99 C 64.12 H 4.05 N 5.76 P 6.45

Die Verbindung ist in Äthanol, Methylenchlorid, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Chloroform sehr gut löslich, dagegen in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Benzol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Wasser und fl.  $NH_3$  praktisch unlöslich.

3. *Umsetzung von  $K_2[Pt(CN)_2]$  mit  $P(C_6H_5)_3$  bzw.  $(C_6H_5)_2P-CH_2-2-P(C_6H_5)_2$* : Eine filtrierte Lösung von 1.7 mMol  $K_2[Pt(CN)_2]$  in 50 ccm fl.  $NH_3$  wird mit einer Lösung von

11) R. Nast und K. Käß, Liebigs Ann. Chem. **706**, 75 (1967).

1.9 g (7.24 mMol) *Triphenylphosphin* in einem Gemisch von 20 ccm absol. Äther und 30 ccm fl.  $\text{NH}_3$  versetzt. Nach Durchmischen bildet sich ein gelber flockiger Niederschlag. Das Lösungsmittelgemisch wird abgedampft, der Rückstand 1 Stde. i. Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet, 4 mal mit je 40 ccm fl.  $\text{NH}_3$  und 4 mal mit je 40 ccm absol. Äthanol (30°) gewaschen. Hierbei wird der Niederschlag kristallin. Nach Umkristallisieren aus Benzol/Pentan und 3 stdg. Trocknen i. Hochvak. bei Raumtemp. liegt das gelbe kristalline *Tetrakis(triphenylphosphin)-platin(0)*,  $\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ , analysenrein vor, Schmp. 117° (Lit.<sup>6)</sup>: 118°).

Eine Lösung von 2.2 mMol  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_2]$  in 50 ccm fl.  $\text{NH}_3$  wird mit einer Lösung von 1.85 g (4.64 mMol) *1.2-Bis-diphenylphosphino-äthan* in einem Gemisch von 30 ccm absol. Äther und 30 ccm fl.  $\text{NH}_3$  versetzt. Aus der orangegelben Lösung fällt nach einstdg. Sieden unter Rückfluß ein gelber Niederschlag aus. Nach Verdampfen des Lösungsmittelgemisches wird der orangegelbe Rückstand eine Stde. i. Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet, dann 5 mal mit je 30 ccm fl.  $\text{NH}_3$  gewaschen. Nach einmaligem Umkrist. aus Benzol/Äthanol liegt das *Bis-(1.2-bis-diphenylphosphino-äthan)-platin(0)*,  $\text{Pt}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-[\text{CH}_2]_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ , in goldgelben Blättchen analysenrein vor. Schmp. 253° (Lit.<sup>7)</sup>: 252–255°).

4. *Kalium-dicyanoplatinat(0)-penta-o-phenanthrolin*,  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_2] \cdot 5 \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ : Eine filtrierte Lösung von 1.45 mMol  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_2]$  in 50 ccm fl.  $\text{NH}_3$  wird mit einer Lösung von 1.4 g (7.77 mMol) *o-Phenanthrolin* in 100 ccm fl.  $\text{NH}_3$  versetzt. Aus der schwach gelbgrünen Lösung fällt nach 2 stdg. Sieden unter Rückfluß ein kristalliner gelbgrüner Niederschlag aus, der filtriert, 5 mal mit je 20 ccm fl.  $\text{NH}_3$  gewaschen und 3 Stdn. bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet wird.

$\text{K}_2\text{PtC}_6\text{H}_{40}\text{N}_{12}$  (1226.5) Ber. K 6.38 Pt 15.92 C 60.71 H 3.29 N 13.71  
Gef. K 6.5 Pt 15.84 C 60.14 H 3.27 N 13.78

Der Komplex ist, unter  $\text{N}_2$  aufbewahrt, unbegrenzt haltbar, verfärbt sich an der Luft jedoch rotviolett. Von den meisten Lösungsmitteln wird die Verbindung unter Schwarz- oder Rotbraunfärbung entweder zersetzt oder sie bleibt ungelöst. Lediglich in Dimethylsulfoxid ist sie mit roter Farbe leicht löslich.

Zur Bestimmung des scheinbaren Molgewichtes der Verbindung in Dimethylsulfoxid wurde die kryoskopische Konstante dieses Lösungsmittels an Lösungen von Acetanilid, Triphenylphosphinoxid und einigen anderen übereinstimmend zu 4.1° pro Mol und 1000 g Lösungsmittel gefunden. Demgegenüber zeigt eine Lösung des Komplexes der Konzentration 1.33 mMol/1000 g eine Depression von 0.043° und somit annähernd die achtfache kryoskopische Konstante von 32.3°.

5. *Tetraphenylphosphonium-dicyanodicarbonylplatinat(0)*,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{CO})_2]$ : In eine Suspension von etwa 2.3 mMol  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]$  in 75 ccm fl.  $\text{NH}_3$  wird bei  $-40^\circ$  4 Stdn. lang trockenes sauerstofffreies  $\text{CO}$  eingeleitet, wobei sich der Niederschlag langsam schwach gelblichbraun färbt. Nach Filtration des in siedendem  $\text{NH}_3$  merklich löslichen Carbonylcyanokomplexes wird dieser 3 Stdn. i. Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet, Ausb. 90–95%.

$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{P}_2[\text{PtC}_4\text{N}_2\text{O}_2$  (982.0) Ber. Pt 19.88 C 63.59 H 4.11 N 2.85 P 6.31  $2\text{CO}$  5.70  
Gef. Pt 19.80 C 63.51 H 4.22 N 2.82 P 6.21  $\text{CO}$  5.7

6. *Magnetische Messungen*: Die frisch dargestellten Substanzen wurden mittels der Zylindermethode nach Gouy vermessen. Während die Molsuszeptibilitäten der durchweg diamagnetischen Substanzen sich als weitgehend feldstärkeunabhängig erwiesen, zeigt das  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_2] \cdot 5 \text{o-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$  wie das *o-Phenanthrolin* selbst eine erhebliche Temperaturabhängigkeit (Tab. 2).

Tab. 2. Molsuszeptibilitäten in Abhängigkeit von der Feldstärke  $H$  (Gauß) und der Temperatur  $T$  ( $^{\circ}\text{K}$ )

Substanz	$T$	5.00	6.83	$H \cdot 10^{-3}$		9.26	9.50	9.69
				8.02	8.78			
$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^{-6}$								
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_2]$	294	-497	-588	-533	-	-542	-	-537
$\chi_{\text{Pasc.}} = -497 \cdot 10^{-6}$	195	-379	-443	-490	-	-402	-	-425
$\chi_{\text{Mol}}$	90	-429	-389	-388	-	-409	-	-454
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$	295	-488	-483	-483	-	-630	-	-1078
$\chi_{\text{Pasc.}} = -513 \cdot 10^{-6}$	195	-326	-478	-452	-	-463	-	-488
$\chi_{\text{Mol}}$	90	-483	-463	-470	-	-486	-	-555
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_2] \cdot 5 \text{ } o\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	293	-1073	-1013	-985	-989	-982	-	-987
$\chi_{\text{Pasc.}} = -717 \cdot 10^{-6}$	195	-1576	-1569	-1564	-1560	-1558	-	-1558
$\chi_{\text{Mol}}$	90	-1619	-1610	-1615	-1859	-1836	-	-1834
$o\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	284	-113	-128	-132	-134	-130	-	-125
$\chi_{\text{Pasc.}} = -119 \cdot 10^{-6}$	195	-134	-156	-151	-150	-149	-	-146
$\chi_{\text{Mol}}$	90	-217	-220	-227	-230	-232	-	-230
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{CO})_2]$	292	-	-482	-504	-506	-484	-495	-505
$\chi_{\text{Pasc.}} = -512 \cdot 10^{-6}$	195	-	-394	-405	-422	-437	-436	-419
$\chi_{\text{Mol}}$	90	-	-439	-458	-441	-457	-453	-452

[558/59]