

(300 ml), setzte aus dem Salzsäureauszug mit 150 ml 10 N NaOH die Base frei, nahm sie in Äther auf und destillierte sie: 39 g, Sdp. 108°/0,01 Torr, kristallisierend, Smp. 93°.

$C_{13}H_{11}NO$  (197,23) Ber. C 79,16 H 5,62% Gef. C 79,17 H 5,54%

(4-Methoxyphenyl)-(4-pyridyl)-keton aus 4-Bromanisol, Smp. 118–122° (aus Essigester).

$C_{13}H_{11}NO_2$  (213,23) Ber. C 73,22 H 5,20% Gef. C 73,47 H 5,15%

Die Mikroanalysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung, Leiter Dr. PADOWETZ, ausgeführt, wofür wir ihm herzlich danken, ebenso wie den Herren Dr. STUBER und Dr. FUHRER für die Aufnahme der NMR.-Spektren und Dr. ZÜRCHER für die Aufnahme der IR.-Spektren. Herrn J. LAMPERT danke ich für die technische Assistenz.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 2. Mitteilung: A. MARXER, Helv. 49, 572 (1966).
- [2] A. MARXER, Helv. 24, 209<sup>F</sup> (1941).
- [3] ST. O. WINTHROP, M. A. DAVIS, G. S. MYERS, J. G. GAVIN, R. THOMAS & R. BARBER, J. org. Chemistry 27, 230 (1963).
- [4] J. M. McMANUS, J. W. McFARLAND, C. F. GERBER, W. M. McLAMORE & G. D. LAUBACH, J. med. Chemistry 8, 766 (1965).

## 26. Die Kristallstruktur eines polynuclearen Silber-Platin-Mercaptophosphin-Komplexes

von P. Strickler

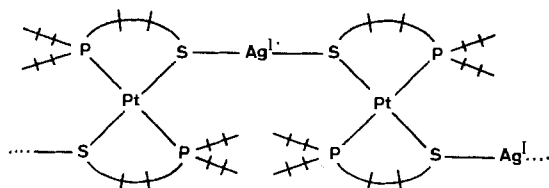
Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidg. Techn. Hochschule

(25. XI. 68)

*Summary.* Crystals of  $Pt(S-CH_2-CH_2-P(C_2H_5)_2)_2 \cdot AgNO_3$  are orthorhombic,  $a = 14.814$ ,  $b = 10.926$ ,  $c = 12.298$  Å, space group  $Pbcn$ ,  $Z = 4$ . The structure has been solved by FOURIER methods and refined by full-matrix least-squares analysis of three dimensional intensity data, measured on the HILGER & WATTS computer-controlled 4-circle diffractometer. The structure consists of infinite chains running along the  $c$ -axis; each silver atom is coordinated almost linearly to two sulphur atoms belonging to the square-planar coordination spheres of two different platinum atoms.

In unserem Laboratorium sind seit Jahren Arbeiten über die Metallkomplexe von Mercaptophosphinen im Gange. Besonders eingehend wurde das Diäthyl- $\beta$ -mercaptoäthylphosphin  $(C_2H_5)_2P-CH_2-CH_2-SH$ , (HMP), studiert, welches allgemein mit  $d^8$ -Kationen diamagnetisch-planare 1:2-Komplexe liefert, denen auf Grund der Dipolmomente *trans*-Struktur zukommt. Interesse verdient die ausgeprägte Nucleophilie der Schwefelatome dieser Komplexe, welche sich protonieren, alkylieren und metallisieren lassen. Der Umsatz mit Metallsalzen führt zu polynuclearen Komplexen, in welchen die planaren Bausteine  $M(MP)_2$  als Liganden auftreten. Der Platin(II)-Komplex addiert z.B. Silber-Ionen, und sein Zusatz zu einer Silbernitratlösung hat zur Folge, dass die Konzentration der Silber-Ionen etwa so stark absinkt wie bei Zusatz einer entsprechenden Menge von Chlorid, ohne aber einen Niederschlag zu erzeugen. Bei der potentiometrischen Titration des Platinkomplexes mit Silbernitrat zeigt die Silberelektrode beim Äquivalenzpunkt einen scharfen Potentialsprung. Die Analyse der Titrationskurve zeigt, dass bei der Reaktion nicht einfach das Kation

$[\text{Pt}(\text{MP})_2\text{Ag}]^+$  entsteht, sondern Polymere dieser Formeleinheit. Das ist wegen der *trans*-Struktur von  $\text{Pt}(\text{MP})_2$  nicht unerwartet, weil dann die bekannte Tendenz von  $\text{Ag}^+$ , zwei Liganden in linearer Anordnung zu koordinieren, zu einer endlosen oder ring-geschlossenen Kette folgender Struktur führen kann:



⊕ steht für die P und S verknüpfenden Äthylengruppen und die Äthylreste am P.

Über den Polymerisationsgrad liess sich keine Aussage machen. Nachdem es aber gelungen war, Salze des argentierten Mercaptophosphinkomplexes zu kristallisieren, bestand die Möglichkeit, die Struktur des Polymeren durch RÖNTGEN-Analyse zu bestimmen. In der vorliegenden Arbeit wird die Struktur des Nitrates  $[\text{Pt}(\text{MP})_2\text{Ag}]\text{NO}_3$  beschrieben. Es handelt sich hier um einen ganz neuen Verbindungstyp. Von besonderem Interesse sind die Bindungsverhältnisse des Schwefelatoms, welches an Ag, Pt und C gebunden ist, sowie die Koordinationsgeometrie der Metalle.

1. *Kristalldaten.*  $\text{PtC}_{12}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{S}_2, \text{AgNO}_3$ , Mol-Gew. = 663,41. Farblose, schön ausgebildete, prismatische Kristalle.

Orthorhombisch,  $a = 14,814$ ,  $b = 10,926$ ,  $c = 12,298$  Å.

$D_m = 2,201$ ,  $Z = 4$ ,  $D_x = 2,213$ . Raumgruppe  $Pbcn$  ( $D_{2h}^{14}$ ), Nr. 60.

Die Gitterkonstanten wurden aus Messungen auf  $30^\circ$ -Präzessions-Aufnahmen erhalten ( $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 1,542$  Å). Die Genauigkeit liegt bei 0,2%, wobei die Fehler hauptsächlich von apparativen Ungenauigkeiten herrühren.

2. *Intensitätsmessungen.* Die Intensitätsmessungen erfolgten auf einem Computer-gesteuerten 4-Kreis-Diffractometer Y 290/PDP8 der Firma HILGER & WATTS<sup>1)</sup>. Der verwendete Kristall hatte die Abmessungen  $0,18 \times 0,18 \times 0,2$  mm. Messbedingungen:  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Scintillationszähler, pro Reflex je eine Messung mit Sr- und mit Zr-Filter, « $\omega$ -scan»,  $\Delta\omega$  0,6–1°, Messzeit  $t$  90–100 s, Messzeit für den Hintergrund  $2 \cdot t/4 = t/2$ . Es wurden die Messwerte für etwa 1600 Symmetrie-unabhängige reziproke Gitterpunkte bis zu  $\theta = 30^\circ$  aufgenommen. Die Umwandlung der rohen Intensitäten in relative  $F$ -Werte ergab 850 Reflexe mit  $F \geq 4 \sigma(F)$ . Es wurde keine Absorptionskorrektur angebracht (Absorptionskoeffizient für  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung =  $86 \text{ cm}^{-1}$ ).

3. *Strukturanalyse.* Mit der Kenntnis der Raumgruppe und der Anzahl Formeleinheiten pro Elementarzelle sind über die vorliegende Struktur schon weitgehende Aussagen möglich. Bei 8facher allgemeiner Lage bedeutet  $Z = 4$ , dass die Pt- und die Ag-Atome sowie die Nitratgruppen an 4fache spezielle Lagen, hier an Symmetriezentren ( $4a, 0, 0, 0$  usw.,  $4b, 0, 1/2, 0$  usw.) oder zweizählige Achsen ( $4c, 0, y, 1/4$  usw.) gebunden sind. Infolge des hohen Anteils von Pt und Ag am totalen Streuvermögen muss sich die Anordnung dieser Atome anhand der Intensitäten direkt zu erkennen geben. So wird der Beitrag zur Intensität von Reflexen mit ungeradem Index  $l$  für alle Atome auf Symmetriezentren gleich Null. Da ein entsprechender Effekt – im allgemeinen stärkere Reflexe für  $l$  gerade – zwar schwach vorhanden, aber nicht ausgeprägt zu be-

<sup>1)</sup> Ich danke den Herren Prof. J. D. DUNITZ, Dr. M. DOBLER und B. DÜRR vom organisch-chemischen Laboratorium der ETH für die Möglichkeit, ihr Instrument zu benutzen, und für ihre Hilfe.

obachten ist, wurde davon ausgegangen, dass ein Metallatom  $4a$ , das andere  $4c$  besetzt. Durch visuellen Intensitätsvergleich geeigneter Reflexe konnte die fehlende  $y$ -Koordinate des Atoms in  $4c$  recht eng eingeschränkt werden. Auf dem gleichen Weg kann man mit etwas mehr Aufwand auch finden, ob dem Platin oder dem Silber diese Lage zukommt. Letztere Entscheidung wurde indessen auf Grund der  $R$ -Faktoren für die zwei sich durch Vertauschung von Pt und Ag unterscheidenden Schweratom-Anordnungen getroffen ( $R = 29\%$  für Pt in  $4a$ , Ag in  $4c$ ; bzw.  $49\%$  bei Vertauschung).

Mit den für Pt in  $4a$  und Ag in  $4c$  ( $y = 0,185$ ) bestimmten Vorzeichen ergab sich eine dreidimensionale Elektronendichte-Verteilung<sup>2)</sup>, die die Positionen von P und S deutlich zeigte. Bei Einschluss der Pt-, Ag-, S- und P-Atome in die Strukturfaktorrechnung betrug der  $R$ -Faktor  $18,6\%$  für die 605 Reflexe mit  $F \geq 8 \sigma(F)$ . Die mit den neu berechneten Vorzeichen erhaltene Elektronendichte-Verteilung brachte Anhaltspunkte über die Lage aller C-Atome sowie der Atome der Nitratgruppe.

4. *Verfeinerung.* Es wurde das Voll-Matrix-Kleinste-Quadrate-Verfahren in Verbindung mit Differenz-FOURIER-Synthesen angewendet. Die angegebenen  $R$ -Werte gelten für die 833 in die Strukturfaktor-Rechnungen eingeschlossenen Reflexe mit  $F \geq 4 \sigma(F)$ . Für die Kleinste-Quadrate-Rechnungen wurde diese Auswahl so eingengt, dass die statistisch am wenigsten zuverlässigen  $F$ -Werte ( $8 \sigma(F) > F_0 > 4 \sigma(F)$ ) vorerst nur Verwendung fanden, falls  $F_c > F_0$ , womit etwa 700 Reflexe verblieben. Die Gewichtungsfaktoren wurden nach der Formel  $\omega = 1/\sigma(F)$  bestimmt; der minimierte Ausdruck lautet dann  $\sum \omega^2 (F_0 - F_c)^2$ . Die berechneten Strukturfaktoren stützen sich auf die Streufaktoren für die neutralen Atome [1] (H vernachlässigt).

Für die einleitenden Verfeinerungsrunden bestand das Modell lediglich aus isotropen Pt-, Ag-, S- und P-Atomen. In den folgenden Runden wurden für die Pt- und Ag-Atome anisotrope Temperaturfaktor-Parameter verfeinert, bei gleichzeitigem Einschluss der C-Atome (mit ungefährender Lage) ins Modell. In diesem Stadium fiel der  $R$ -Faktor auf  $12,8\%$ . Unter Weglassung der C-Beiträge zu den berechneten Strukturfaktoren ergab nun eine Differenz-Synthese aufgelöste Maxima für sämtliche C-Atome. Nur für das endständige C-Atom der einen Äthylgruppe wurde eine von der früher angenommenen wesentlich abweichende Lage ermittelt. (Eine Erörterung dieses Punktes folgt in der Diskussion.) In weiteren Kleinste-Quadrate-Runden wurden die Parameter aller Atome, einschliesslich anisotroper (Pt, Ag, S, P) bzw. isotroper (O, N, C) Temperaturfaktor-Parameter verfeinert, nun unter Verwendung aller Reflexe mit  $F \geq 4 \sigma(F)$ . In den letzten Runden wurde schliesslich auch noch die anomale Streuung für Pt berücksichtigt [2]. Der  $R$ -Faktor betrug am Ende  $7,2\%$ . Die in einer abschliessenden Differenz-Synthese festgestellte, restliche Elektronendichte erreicht etwa  $1,6 e/\text{Å}^3$  in der Umgebung des Pt-Atoms und liegt sonst überall unter  $1 e/\text{Å}^3$ .

5. *Resultate.* Tabelle 1 enthält die Lage-Parameter am Ende der Verfeinerung mit den zugehörigen, durch Inversion der Normalgleichungsmatrix erhaltenen Standard-Abweichungen. Letztere sind für alle Richtungen ungefähr gleich gross und betragen  $0,006$ – $0,008 \text{ Å}$  für S- und P-,  $0,02$ – $0,05 \text{ Å}$  für die leichteren Atome. Die Temperaturfaktor-Parameter sind in Tabelle 2 aufgeführt. Falls auf anisotrope Temperaturbewegung verfeinert wurde, sind auch die berechneten Hauptachsenlängen  $B_{ii}$  der Schwin-

<sup>2)</sup> Alle Berechnungen wurden unter Benützung der von M. DOBLER und B. DÜRR entwickelten Programm-Bibliothek im Rechenzentrum der ETH (CDC 1604-A) durchgeführt.

gungs-Ellipsoide, zum Vergleich mit den isotropen  $B$ -Werten der leichten Atome, angegeben. Da den Richtungen dieser Hauptachsen im Hinblick auf die grossen Standard-Abweichungen der  $b_{ij}$ -Werte und die Vernachlässigung von Absorptionskorrekturen wenig Bedeutung zukommt, wurden diese Angaben weggelassen<sup>3)</sup>. Die Daten zur Beschreibung der molekularen Geometrie sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Ergebnisse der Strukturanalyse kommen in den Figuren 1 und 2 anschaulich zur Darstellung.

Tabelle 1. *Koordinaten am Ende der Verfeinerung*  
(zugehörige Standard-Abweichungen, bezogen auf letzte Stelle)

	$x$	$y$	$z$		$x$	$y$	$z$
Pt	0,0000	0,0000	0,0000	C(1)	-0,2270 (26)	0,0962 (33)	-0,0140 (27)
Ag	0,0000	0,1846 ( 3)	0,2500	C(2)	-0,2344 (34)	0,0422 (39)	0,0773 (43)
S	0,0708 ( 4)	0,1671 ( 6)	0,0752 ( 5)	C(3)	-0,1210 (19)	0,1406 (25)	-0,2031 (22)
P	-0,1104 ( 4)	0,1322 ( 7)	-0,0551 ( 6)	C(4)	-0,1975 (23)	0,2216 (27)	-0,2351 (25)
O(1)	0,0000	0,5934 (38)	0,2500	C(5)	-0,0814 (22)	0,2834 (28)	-0,0050 (23)
O(2)	0,0725 (16)	0,4251 (19)	0,2544 (17)	C(6)	0,0178 (16)	0,2970 (24)	0,0020 (20)
N	0,0000	0,4824 (35)	0,2500				

Tabelle 2. *Temperaturfaktoren*

a) Anisotrope Temperaturfaktoren, Darstellung in der Form  
 $T = \exp[-10^{-5}(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + b_{12}hk + b_{13}hl + b_{23}kl)]$   
 berechnete Hauptachsen der Schwingungs-Ellipsoide (in Å<sup>2</sup>)

	$b_{11}$	$b_{22}$	$b_{33}$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$
Pt	371	1148	642	221	191	- 43	2,6	4,3	5,7
Ag	638	1661	912	-	- 40	-	5,4	5,7	7,9
S	616	1278	825	-133	203	- 353	4,3	5,2	7,0
P	440	1588	774	384	228	512	3,3	4,2	8,6

b) Isotrope Temperaturfaktoren  $B$  (in Å<sup>2</sup>)

O(1) 15,	O(2) 11,	N 9,	C(1) 12,	C(2) 19,	C(3) 8,	C(4) 10,	C(5) 9,	C(6) 6
----------	----------	------	----------	----------	---------	----------	---------	--------

6. *Diskussion.* Die gefundene Struktur ist dadurch charakterisiert, dass die Silberatome Bindungen zu je zwei Schwefelatomen eingehen, wodurch die Pt(MP)<sub>2</sub>-Molekeln zu endlosen, parallelen Ketten in Richtung der  $c$ -Achse zusammengeschlossen sind.

Die Bindungen Pt-S (2,300 Å) und Pt-P (2,285 Å) sind nahezu gleich lang, aber die zwei S-Pt-P-Winkel sind signifikant verschieden (86,8° und 93,2°; entsprechende S...P-Abstände 3,149 und 3,332 Å). Die Ausbildung der zwei Chelat-Fünfringe führt also zu einer kleinen Abweichung von exakt quadratischer Koordination für das Pt-Atom. Pt-P-Abstände, die vom hier gefundenen (2,285 Å) nicht stark verschieden sind, wurden mit vergleichbarer Genauigkeit beim *trans*-Dibromobis-(triäthylphosphin)platin(II) ([3], 2,315 Å) und beim *cis*-Dibromobis-(trimethylphosphin)platin(II) ([4], 2,256 und 2,239 Å) beobachtet<sup>4)</sup>.

<sup>3)</sup> Für die Ag-Atome fällt aus Symmetriegründen eine Hauptachse mit der  $y$ -Richtung zusammen.

<sup>4)</sup> Bei der *cis*-Verbindung gibt es kristallographisch gesehen 2 symmetrieunabhängige Pt-P-Bindungen. Die Autoren diskutieren die gegenüber der *trans*-Verbindung verkürzten Pt-P-Abstände. Überdies ist die Koordination bei der *cis*-Anordnung durch eine tetraedrische Verzerrung gekennzeichnet.

Tabelle 3. *Molekulare Geometrie*

a) Bindungslängen in Å (Standard-Abweichungen, bezogen auf letzte Stelle)			
Pt-S	2,300 (7)	P-C(3)	1,829 (29)
Pt-P	2,285 (7)	P-C(5)	1,814 (31)
Ag-S	2,400 (7)	N-O(1)	1,214 (57)
		N-O(2)	1,245 (30)
Ag-O(2)	2,840 (21)	C(1)-C(2)	1,272 (61)
S-C(6)	1,854 (26)	C(3)-C(4)	1,491 (43)
P-C(1)	1,842 (38)	C(5)-C(6)	1,480 (39)
b) Bindungswinkel in Grad			
S-Pt-P	86,8 (0,3)	Pt-P-C(1)	117,1 (1,2)
Pt-A-Ag	102,9 (0,3)	Pt-P-C(3)	112,8 (0,9)
Pt-S-C(6)	102,7 (0,8)	Pt-P-C(5)	107,8 (1,1)
Ag-S-C(6)	100,9 (0,8)	C(1)-P-C(3)	101,7 (1,5)
O(2')-Ag-O(2)	44,5	C(1)-P-C(5)	108,9 (1,6)
S'-Ag-S	170,9	C(3)-P-C(5)	108,2 (1,4)
S-C(6)-C(5)	111,8 (1,9)	P-C(1)-C(2)	114,9 (3,3)
O(1)-N-O(2)	120,2 (3,7)	P-C(3)-C(4)	110,9 (2,0)
		P-C(5)-C(6)	110,3 (2,0)
c) Torsionswinkel in Grad			
Pt-P-C(5)-C(6)	30,4	C(2)-C(1)-P-Pt	32,0
P-C(5)-C(6)-S	- 49,9	C(2)-C(1)-P-C(3)	155,5
C(5)-C(6)-S-Pt	45,3	C(2)-C(1)-P-C(5)	- 90,4
C(6)-S-Pt-P	- 19,5	C(3)-P-Pt-S	117,2
S-Pt-P-C(5)	- 2,2	C(3)-P-C(5)-C(6)	- 91,9
C(1)-P-Pt-S	- 125,2	C(4)-C(3)-P-Pt	176,4
C(1)-P-C(5)-C(6)	158,3	C(4)-C(3)-P-C(5)	- 64,4
C(1)-P-C(3)-C(4)	50,1		
d) Abstände zwischen nicht verbundenen Atomen < 3,5 Å			
P ... S	3,149	Ag ... C(6)	3,298
P ... S''	3,332	Ag ... N	3,254
		O(1) ... C(6'')	3,333
		O(1) ... C(3'')	3,463
		O(2) ... C(5)	3,452

In bezug auf das Silber und seine nächsten Nachbarn ( $\text{Ag-S} = 2,400 \text{ \AA}$ ) wird eine Abweichung von streng linearer Koordination festgestellt ( $\text{S-Ag-S} = 171^\circ$ ). Eine solche Abweichung wurde in mehreren Fällen, wie z. B. bei Silberthiocyanat ([5],  $\text{N-Ag-S} = 164,5^\circ$ ) und einigen weiteren Verbindungen von  $d^{10}$ -Ionen beobachtet ( $\text{Hg(SCN)Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Hg(SCN)}_3$ , s. [5]). Für die Beschreibung der Koordinationsverhältnisse kommen, neben den nächsten Nachbarn, weitere Atome in nur wenig grösserem Abstand in Betracht. Bei der vorliegenden Struktur trifft dies für die beiden von der zweizähligen Achse abstehenden O-Atome der  $\text{NO}_3$ -Gruppe zu, die  $2,84 \text{ \AA}$  vom Silber entfernt sind. Zusammen mit den S-Atomen ergibt sich eine am ehesten als stark verzerrtes Tetraeder beschreibbare Umgebung. Im Vergleich zu den aus verschiedenen Strukturanalysen bekannten Daten ist der hier beobachtete Ag-O-Abstand verhältnismässig lang. Bei den in den letzten Jahren zahlreich untersuchten Silber-Olefin-

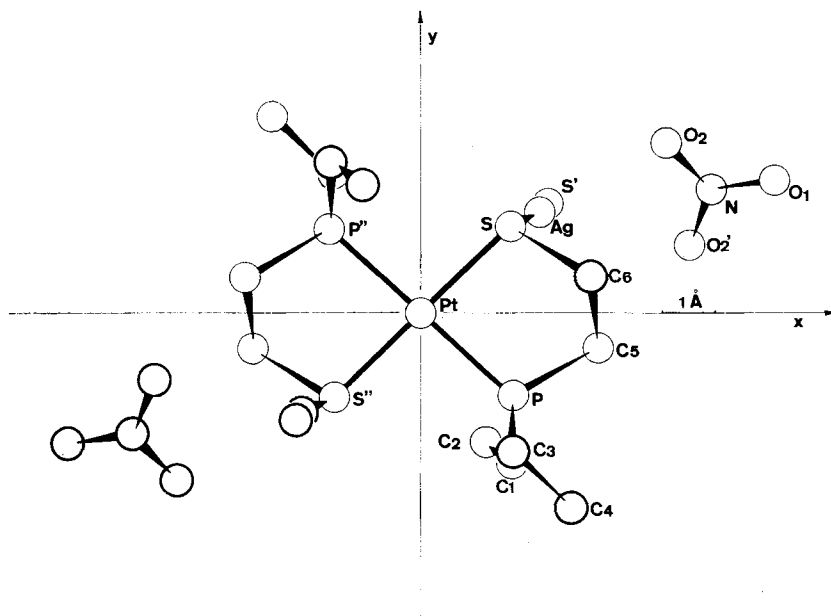


Fig. 1 a

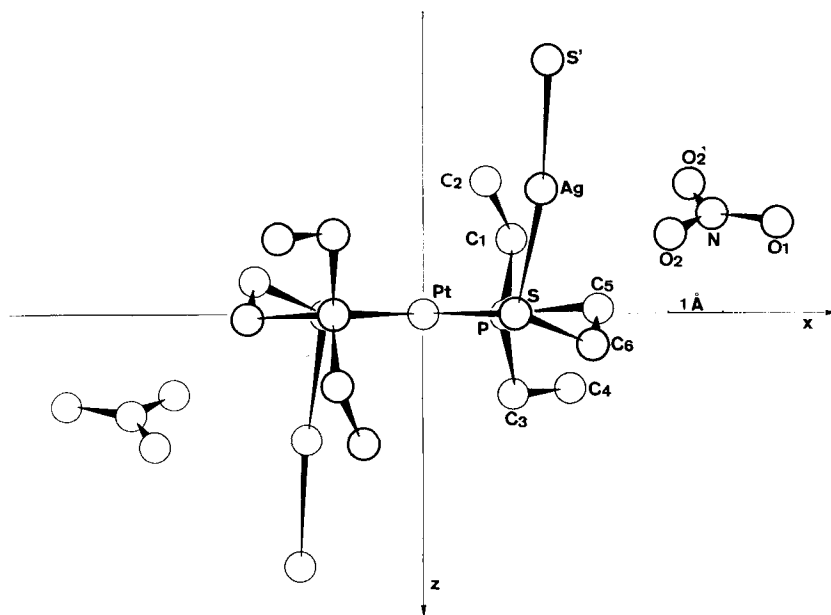


Fig. 1 b

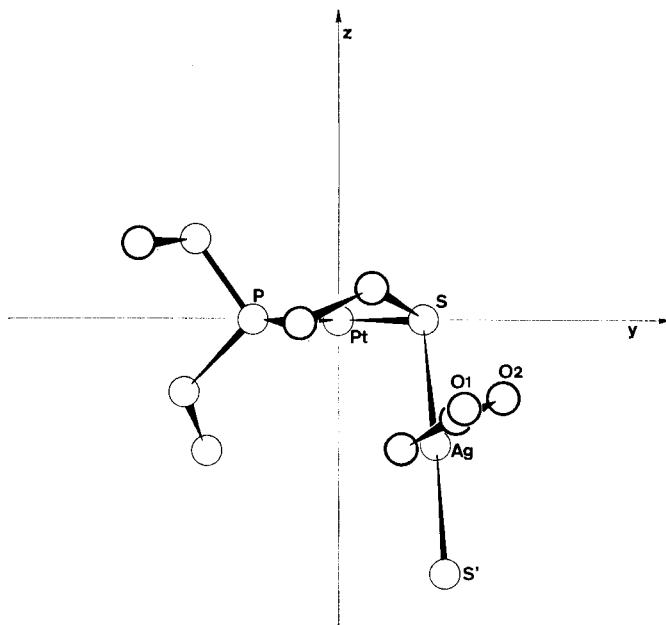


Fig. 1 c

Fig. 1a–c. Detaillierte Darstellung eines Ausschnitts aus der Struktur, bezogen auf ein willkürliches, molekularkartesisches Achsensystem

Komplexen wurde das Metall oft als  $\text{AgNO}_3$  eingeführt (z. B. [7]), wobei kürzeste Ag-O-Abstände von 2,3–2,4 Å resultierten. In der recht komplizierten Struktur des  $\text{AgNO}_3$  selbst liegen die 8 verschiedenen Ag-O-Abstände im Bereich von 2,5–3,0 Å [8].

Werte für Ag-S-Abstände, die nahe beim hier ermittelten liegen, finden sich in der Struktur des Ammoniumsilberthiocyanats ([6], 2,474 Å) und des Silberthiocyanats ([5], 2,428 Å).

Ein Pt- und drei C-Atome sind die Bindungspartner für die P-Atome. Die Bestätigung von  $sp^3$ -Hybridorbitalen kommt in den sechs Bindungswinkeln zum Ausdruck, die bei einem Mittelwert von  $109,4^\circ$  einzeln höchstens  $8^\circ$  vom idealen Tetraederwinkel abweichen. Für die drei P-C-Bindungen liegen die Unterschiede innerhalb der einfachen Standard-Abweichung; der Mittelwert (1,828 Å) stimmt gut überein mit demjenigen für *trans*-Dibromobis(triäthylphosphin)platin(II) ([3], 1,880 Å) und für *cis*-Dibromobis(trimethylphosphin)platin(II) ([4], 1,831 Å).

Am Schwefel scheint bemerkenswert, dass die mit drei verschiedenen Bindungspartnern gebildeten Winkel, Pt-S-Ag, Pt-S-C(6), Ag-S-C(6) als praktisch gleich gross zu gelten haben (Mittelwert  $102,2^\circ$ ). Die drei vom Schwefel ausgehenden Bindungen konstituieren eine dreiseitige Pyramide, wobei die Vorstellung nahe liegt, dass das einsame Elektronenpaar in die unbesetzte Richtung des fehlenden vierten Nachbarn weist. Die gegenüber dem idealen Tetraederwinkel verringerten Bindungswinkel am Schwefel stehen in Einklang mit der Betrachtungsweise von GILLESPIE [9], der stereochemische Verhältnisse wie die hier gefundenen damit erklärt, dass einsame Elektronenpaare mehr Raum beanspruchen als die den Bindungen zugeordneten.

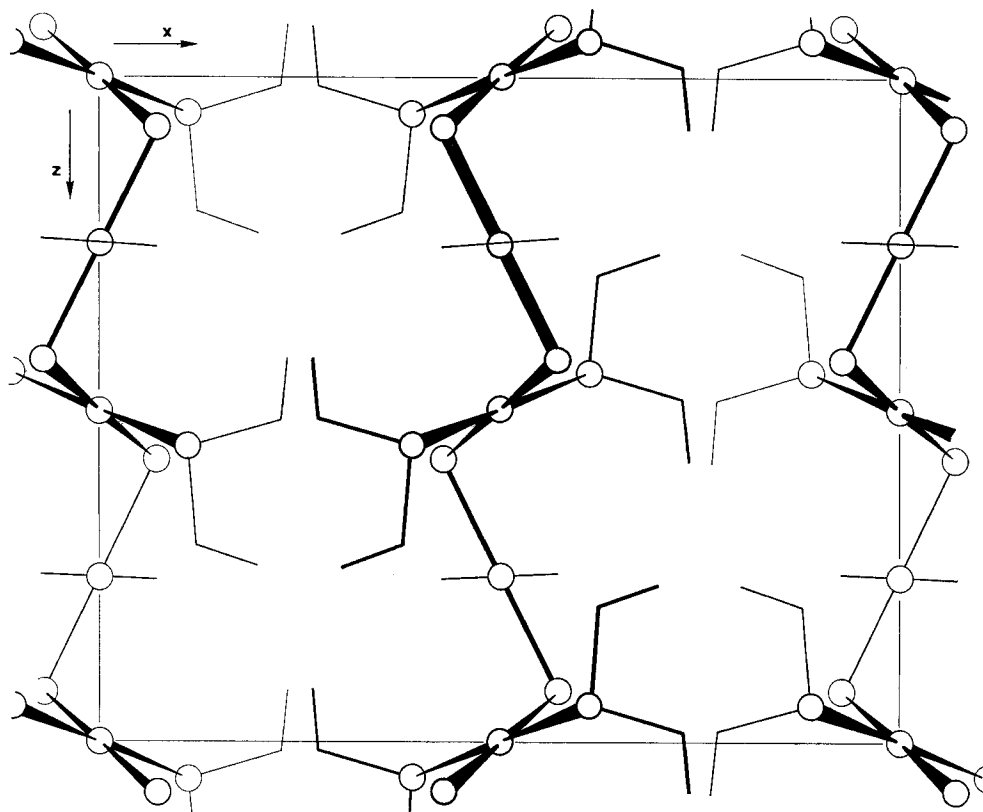


Fig. 2a. Vereinfachte Darstellung der Packung in der Projektion entlang der *b*-Achse

Pt, Ag, S und P sind als Kreise wiedergegeben. Die Ebenen der  $\text{NO}_3$ -Gruppen, die hier senkrecht zur Bildebene stehen, sind durch Striche angedeutet. Die Äthylenbrücken zwischen S und P wurden zugunsten besserer Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Bindungslänge C(1)–C(2) ist der einzige interne Parameter, für den mit 1,27 Å ein krass «unvernünftiger» Wert erhalten wurde. Eine Erklärung hat zu berücksichtigen, dass für C(2) der weitaus grösste Temperaturfaktor-Parameter ( $B = 19 \text{ \AA}^2$ ) vorliegt. Es ist bekannt, dass aus den mittleren Atomlagen nicht ohne weiteres Bindungslängen zu gewinnen sind, falls sich die Atome stark bewegen [10]. Der hohe  $B$ -Wert<sup>5)</sup> lässt aber auch an eine konformationelle Unordnung denken. Welche dieser möglichen Ursachen für die zu kurz erscheinende Bindungslänge die wirkliche ist, ist kaum zu entscheiden. Für die leichten Atome gilt insgesamt, dass im Hinblick auf die hohen Standard-Abweichungen eine genaue Lage-Bestimmung ausgeschlossen ist. Mit diesem Vorbehalt scheint immerhin erwähnenswert, dass die Anordnung von C(1), C(2) derjenigen des einen Äthylrests im *trans*-Dibromobis(triäthylphosphin)platin(II) ähn-

<sup>5)</sup> Dem Wert  $B = 20 \text{ \AA}^2$  entspricht eine Wurzel aus dem mittleren Amplitudenquadrat der thermischen Bewegung von etwa 0,5 Å.



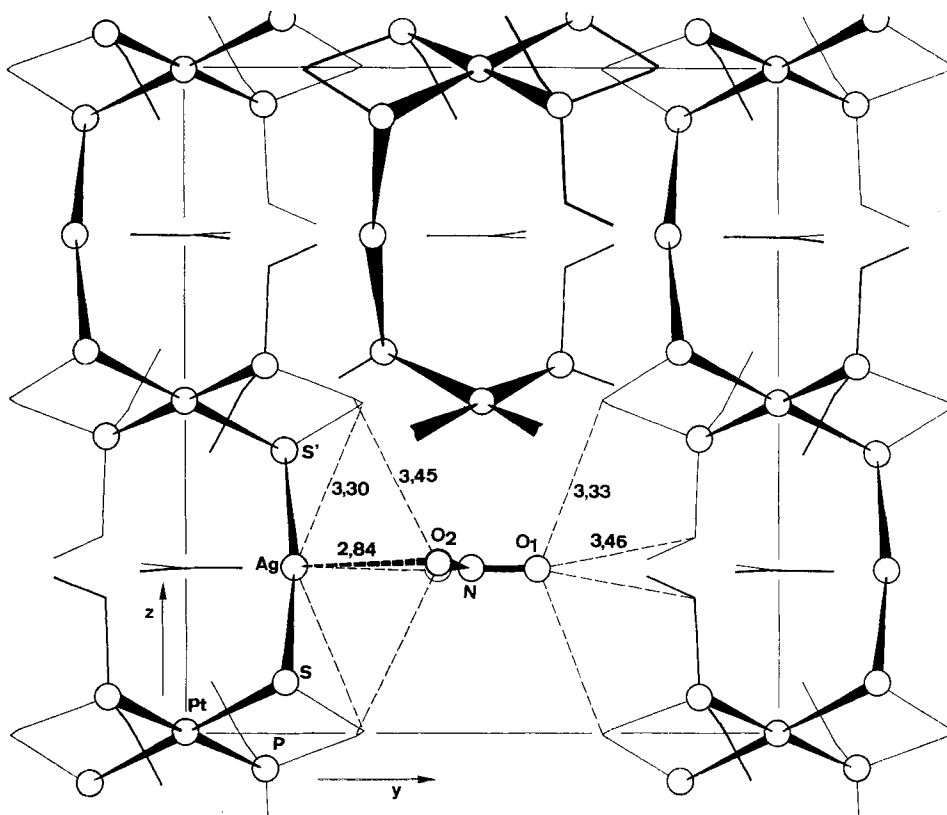


Fig. 2b. Vereinfachte Darstellung der Packung in der Projektion entlang der *c*-Achse

Pt, Ag, S und P sind durchwegs als Kreise wiedergegeben. Die Kette bei  $y = \frac{1}{2}$  ist in der Bildmitte abgebrochen. In der unteren Bildhälfte ist die eine Nitratgruppe deutlich gezeichnet; Ag-O-Abstände und Entfernungen  $< 3,5$  Å zwischen nicht verbundenen Atomen sind gestrichelt eingetragen.

lich ist: das Methyl-C-Atom liegt gegen das doppelt besetzte  $d_{z^2}$ -Orbital des Pt-Atoms hin. Noch mehr könnte sich ein Methyl-H-Atom der Position eines axialen Liganden nähern. Mit den gegebenen Koordinaten und den angenommenen Parametern  $C-H = 1,1$  Å,  $C-C-H = 109,5^\circ$  wurde der Abstand Pt-H(Methyl) als Funktion der Drehung um die C-C-Bindung berechnet. Als kleinstmögliche Werte resultierten 2,79 Å für den Mercaptophosphin- und 3,07 Å für den Dibromobis(triäthylphosphin)-Komplex. Im Falle des Dijodobis(dimethylphenylphosphin)palladium(II) wurde angesichts einer solchen auffallenden Annäherung (2,8 und 2,9 Å) eine gewisse Wechselwirkung zwischen H-Atomen der Ligandmolekel und Zentralatom in Betracht gezogen [11].

Wie für die C-Atome, führte die Verfeinerung auch für N und O zu hohen *B*-Werten. Es ist aber kein Anlass vorhanden, für die Nitratgruppe Unordnung anzunehmen. Die Bindungslängen N-O(1) und N-O(2) sind nicht signifikant verschieden und liegen im Bereich bekannter Werte.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. G. SCHWARZENBACH für die Problemstellung, ihm und Prof. J. D. DUNITZ für die Diskussionen im Zusammenhang mit dieser Arbeit danken. Für die Ausführung standen Mittel des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG zur Verfügung.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] «Internat. Tables for X-Ray Crystallography», Vol. III, 202, 211, 212, Kynoch Press, Birmingham, 1962.  
 [2] *Op. cit.* [1], vol. III, p. 216.  
 [3] G. G. MESSMER & E. L. AMMA, *Inorg. Chemistry* 5, 1775 (1966).  
 [4] G. G. MESSMER & E. L. AMMA, *Inorg. Chemistry* 6, 725 (1967).  
 [5] I. LINDQVIST, *Acta cryst.* 10, 29 (1957).  
 [6] I. LINDQVIST & B. STRANDBERG, *Acta cryst.* 10, 173 (1957).  
 [7] N. C. BAENZIGER *et al.*, *Inorg. Chemistry* 5, 1399 (1966); A. T. MCPHAIL & G. A. SIM, *J. chem. Soc. B*, 1966, 112; F. S. MATHews & W. N. LIPSCOMB, *J. physic. Chemistry* 63, 845 (1959).  
 [8] P. F. LINDLEY & P. WOODWARD, *J. chem. Soc. A*, 1966, 123.  
 [9] R. G. GILLESPIE, *J. chem. Educ.* 40, 295 (1963).  
 [10] W. R. BUSING & H. A. LEVY, *Acta cryst.* 17, 142 (1964).  
 [11] N. A. BAILEY *et al.*, *Chem. Commun.* 1965, 237, 296, s. hierzu F. A. COTTON & G. WILKINSON, «Advanced Inorganic Chemistry», p. 1024, Interscience Publ. New York und London 1966.

## 27. Untersuchungen über das Verhalten organischer Mischphasen

7. Mitteilung<sup>1)</sup>

## Dampfdrücke, Dichten und thermodynamische Mischungsfunktionen des binären Systems Cyclohexan-Tetrahydrofuran bei 25°

von H. Arm und D. Bánkay

Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie der Universität Bern

(3. XII. 68)

*Summary.* The total vapor pressures and the heats of mixing of the system cyclohexane-tetrahydrofuran were measured at 25°C. The density was used to determine concentrations for the total pressure measurements. The partial pressures, activity coefficients, excess free energies, entropy functions, and excess volumes were calculated.

Am System Cyclohexan (C) – Tetrahydrofuran (THF) wurden bei 25° die Totaldampfdrücke  $P$ , die Mischungswärmen  $\bar{H}^E$  und die Dichten  $d_4^{25}$  in Abhängigkeit von Molenbruch des Tetrahydrofurans  $x_{\text{THF}}$  gemessen; daraus wurden die Partialdrücke, Aktivitätskoeffizienten, freien Zusatzenthalpien ( $\bar{G}^E$ ), Entropieterme ( $T \cdot \bar{S}^E$ ) und Zusatzvolumina ( $\bar{V}^E$ ) bei dieser Temperatur berechnet.

1. *Verwendete Substanzen.* – 1.1. *Cyclohexan purissimum p. a.*, benzolfrei für UV.-Spektroskopie (FLUKA AG), wurde über eine Kolonne mit ca. 20 theoretischen Böden fraktioniert destilliert. Reinheit  $\geq 99,95\%$  (Gas-Chromatographie).

1.2. *Tetrahydrofuran:* 2 kg THF *purum* (FLUKA AG) wurden 5 Std. unter Rückfluss mit 50 g Bariumoxid und 200 g Kaliumhydroxid gekocht und wie oben fraktioniert destilliert. Reinheit:  $\geq 99,9\%$ .

<sup>1)</sup> 6. Mitteilung [1].