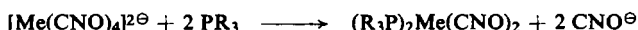


WOLFGANG BECK und ERICH SCHUIERER

Phosphinhaltige Fulminato-Komplexe $(R_3P)_2Me(CNO)_2$ mit Nickel(II), Palladium(II) und Platin(II)¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 29. Juli 1964)

Durch Umsetzung der Tetrafulminato-Komplexe von Nickel(II), Palladium(II) und Platin(II) mit tertiären Phosphinen werden Verbindungen des Typs $(R_3P)_2Me(CNO)_2$ erhalten ($R = C_2H_5, C_6H_{11}, C_6H_5$; $Me = Ni, Pd, Pt$):



$[Ni(CN)_4]^{2-}$ bildet mit Triäthylphosphin den entsprechenden Cyano-Komplex $[(C_2H_5)_3P]_2Ni(CN)_2$. Die IR- und UV-Spektren dieser Verbindungen lassen in Übereinstimmung mit magnetischen und Dipol-Messungen auf *trans*-planare Struktur schließen. *cis*-Stellung der Fulminat-Liganden tritt hingegen bei den Palladium- und Platin-Verbindungen mit dem zweizähligen Liganden $(C_6H_5)_2PCH_2-CH_2P(C_6H_5)_2$ auf. Die Bindungsverhältnisse werden aufgrund der IR-Spektren diskutiert.

Phosphinhaltige Nickel(II)-²⁾, Palladium(II)-³⁾ und Platin(II)-^{4,5)}Verbindungen des Typs $(R_3P)_2MeX_2$ ($X = \text{Halogen, SCN, NO}_3$) sind schon seit längerer Zeit bekannt. Während die Komplexe von Pd(II) und Pt(II) stets tetragonal eben gebaut sind, existieren vom Nickel sowohl planare wie tetraedrische Verbindungen. Die tetraedrische oder planare Struktur der Nickel(II)-Komplexe wird dabei durch die Natur des Phosphinliganden und der Gruppe X bestimmt. So sind bei den diamagnetischen Bis(triäthylphosphin)-nickelhalogeniden und dem Rhodanid die vier Liganden *trans*-planar angeordnet²⁾, während dem paramagnetischen entsprechenden Nitrat $[(C_2H_5)_3P]_2Ni(NO_3)_2$ tetraedrische Konfiguration zukommt⁶⁾. Ferner konnte VENANZI²⁾ zeigen, daß z. B. die Verbindungen $[(C_6H_5)_3P]_2NiCl_2$ und $[(C_6H_5)_2PC_4H_9]_2NiCl_2$ aufgrund ihres magnetischen Verhaltens tetraedrisch, Bis(phenyldibutylphosphin)- und Bis(tributylphosphin)-nickel(II)-chlorid dagegen eben gebaut sind.

Es war nun von Interesse, auch entsprechende Fulminato-Komplexe zu untersuchen. Difulminato-bis(triäthylphosphin)-nickel(II) ist durch Schütteln von Kalium-tetrafulminatonickolat(II) mit einer alkoholischen Lösung von Triäthylphosphin nach (1) leicht zugänglich. Durch Eindampfen der zunächst tiefroten Lösung und Umkristallisieren des Rückstands aus Benzol/n-Heptan werden ockergelbe Kristalle erhalten. Sie

¹⁾ VII. Mitteil. über Fulminato-Metall-Verbindungen. — VI. Mitteil.: W. BECK und E. SCHUIERER, J. Organometal. Chem. 1964, im Erscheinen.

²⁾ K. A. JENSEN, Z. anorg. allg. Chem. **229**, 265 [1936]; W. REPPE und W. J. SCHWECKENDICK, Liebigs Ann. Chem. **560**, 104 [1948]; L. M. VENANZI et. al., J. chem. Soc. [London] **1958**, 719; **1961**, 2705, 4816; **1962**, 693.

³⁾ F. G. MANN und D. PURDIE, J. Chem. Soc. [London] **1935**, 1554, 1558.

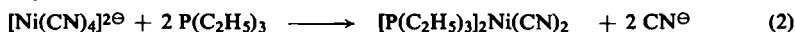
⁴⁾ K. A. JENSEN, Z. anorg. allg. Chem. **229**, 225 [1936].

⁵⁾ J. CHATT und R. G. WILKINS, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4300; **1953**, 70; **1956**, 525.

⁶⁾ G. GIACOMETTI, V. SCATTURIN und A. TURCO, Gazz. chim. ital. **88**, 434 [1958].

sind hygroskopisch und zersetzen sich in Wasser langsam unter Abspaltung des freien Phosphins. Die in polaren Lösungsmitteln gut lösliche Verbindung zeigt in Nitrobenzol *keine Leitfähigkeit* und ist daher *nicht ionogen* gebaut. Die *tetragonal-planare* Anordnung der Liganden entsprechend einer *dsp²-Hybridisierung* folgt aus dem *Diamagnetismus* der Verbindung.

In gleicher Weise wie die Fulminato-Verbindung kann auch der entsprechende Cyano-Komplex, Dicyano-bis(triäthylphosphin)-nickel(II), aus Tetracyanonickolat(II)



und Triäthylphosphin gemäß (2) erhalten werden. Die schwach gelbe Verbindung zeigt ebenfalls typischen Nichtelektrolytcharakter; in Wasser zersetzt sie sich allmählich unter Abspaltung des Triäthylphosphins.

Durch Schütteln der wäßrigen Lösungen von $[\text{Pd}(\text{CNO})_4]^{2-}$ und $[\text{Pt}(\text{CNO})_4]^{2-}$ mit tertiären Phosphinen lassen sich die in Wasser unlöslichen Fulminato-Komplexe $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Me}(\text{CNO})_2$ von Palladium und Platin darstellen (Tab. 1).

Tab. 1. Phosphinhaltige Fulminato-Komplexe von Nickel, Palladium und Platin

Verbindung	Farbe	$\mu_D[\text{D}]$ in Benzol	magnetisches Verhalten	Zers.-P.
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CN})_2$	hellgelb		diamagnetisch	138–140° (Schmp.)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CNO})_2$	ockergelb	1.75	diamagnetisch	158–161°
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{CNO})_2$	farblos	1.46	—	192–194°
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$	farblos	1.31	—	205–206°
$[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{CNO})_2$	farblos		—	238°
$[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$	farblos		—	280°
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{CNO})_2$	farblos		—	215–222°
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$	farblos		—	282–283°
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2-\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pd}(\text{CNO})_2$	farblos		diamagnetisch	224–225°
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2-\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$	farblos		diamagnetisch	260°

Die im Gegensatz zur Nickelverbindung in *Wasser stabilen*, farblosen, unpolaren Komplexe von Palladium und Platin sind in Chloroform gut löslich. In Nitrobenzol wird keine Leitfähigkeit festgestellt. Magnetische Messungen (Tab. 1) ergaben Diamagnetismus, der auf *planare Konfiguration* schließen läßt. Thermisch sind die Pd(II)- und Pt(II)-Komplexe sehr beständig; die Stabilität nimmt dabei von der Nickel- zur entsprechenden Platinverbindung zu (Tab. 1).

DIPOLMESSUNGEN, IR- UND UV-SPEKTREN

Die triäthylphosphinhaltigen Fulminato-Komplexe von Nickel, Palladium und Platin sind aufgrund von *Molekulargewichtsbestimmungen* in Benzol *monomer*. Aus den niedrigen Dipolmomenten (Tab. 1) in benzolischer Lösung kann die *trans-Stellung* der beiden Fulminatliganden abgeleitet werden. Bei *cis*-Konfiguration oder tetraedrischer Struktur wären weitaus größere Momente ($\sim 6 \text{ D}$) zu erwarten. Auch bei

Tab. 2. IR-Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] der CNO-Liganden von $[\text{Me}(\text{CNO})_4]^{2+}$ und $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Me}(\text{CNO})_2$ ($\text{Me} = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{II}}$)

Verbindung	Zustand	$\nu\text{NO} + \nu\text{NO}$	νCN	νNO	δCNO
$\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CNO})_4] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	fest in Nujol	2263 s**)	2184 s	1122 ss	479 m, 470 m
$\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{CNO})_4] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	fest in KBr	2269 s	2188 s	1127 ss	465 m
$\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{CNO})_4] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	fest in Nujol	2276 s	2193 s	1122 ss	482 m, 464 m—s
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CNO})_2$	fest in Nujol	2314 m	2146 s	1150 m	480 m
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{CNO})_2$	fest in Nujol	2321 m	2160 s	1153 s	483 m
	in THF	2344 w	2160 s		
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$	fest in Nujol	2330 m	2180 s	1152 s	477 m
	in THF	2342 m	2175 s	1161 s	
$[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{CNO})_2$	fest in Nujol	2317 m	2160 s	1152 s	493 m—s, 482 m
	in CHCl_3	2306 w	2170 s	1138 s	
$[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$	fest in Nujol	2316 m	2173 s	1150 s	495 m, 482 m
	in CHCl_3	2306 w	2183 s	1139 s	
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{CNO})_2$	fest in Nujol	2317 w	2172 s	1155 m	487 w
	in CHCl_3	2323 w	2175 s	1155 m	
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$	fest in Nujol	2323 w	2189 s	1155 m—s	480 w
	in CHCl_3	2334 w	2190 s	1153 s	
$(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2\text{Pd}(\text{CNO})_2$ *)	fest in Nujol	2315 w	2146 m	1170 s, 1156 s	482 m—s, 471 (sh)
	in CHCl_3	2316 w(b)	2167 s	1164 s, 1157 s	
$(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$ *)	fest in Nujol	2333 w(b)	2165 s	1184 s, 1174 s, 1163 s	489 s, 484 s, 472 m—s
	in CHCl_3	2340 ww, 2312 w	2184 s	1173 s, 1154 s	

*) $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$.

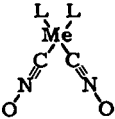
**) w = schwach, ww = sehr schwach, m = mittel, s = stark, ss = sehr stark, (sh) = Schulter, (b) = breit.

Berücksichtigung einer Atompolarisation von 20% der Elektronenpolarisation sind die Dipolmomente jedoch >0 . Die endlichen Werte der Dipolmomente können möglicherweise auf eine *trans-cis*-Isomerisierung in benzolischer Lösung zurückgeführt werden. Nach Untersuchungen von CHATT und WILKINS⁵⁾ wird bei planaren Komplexen eine *trans-cis*-Umlagerung durch freies Phosphin, das hier durch Abspaltung gebildet werden kann, katalysiert. Für diese Erklärung spricht auch die Abnahme der Dipolmomente von der Nickel- zur Platinverbindung, da in der gleichen Richtung die Stabilität der Verbindungen zunimmt.

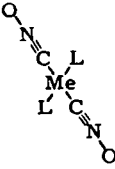
In Übereinstimmung mit planarer Struktur und *trans*-Stellung der Phosphinliganden zeigen die IR-Spektren der Verbindungen $L_2Me(CNO)_2$ mit einzähligen Phosphinliganden (Punktgruppe D_{2h} , mit L als Punktmasse) nur jeweils *eine* symmetrische (νNO) und antisymmetrische (νCN) CNO-Valenzschwingung. Auch der entsprechende Cyano-Komplex $[(C_2H_5)_3P]_2Ni(CN)_2$ ist *trans*-planar gebaut, da nur *eine* CN-Schwingung bei 2108/cm auftritt. Dagegen werden bei den Palladium- und Platin-Komplexen mit dem Diphosphinliganden $(C_6H_5)_2PCH_2-CH_2P(C_6H_5)_2$ in Lösung zwei νNO -Schwingungsbanden beobachtet (Tab. 2), wie es für *cis*-Stellung der Fulminatogruppen zu erwarten ist (Punktgruppe C_{2v} , Tab. 3).

Tab. 3. IR-aktive Normalschwingungen für *cis*- und *trans*- $L_2Me(CNO)_2$

	Punktgruppe	$\nu C-N$	$\nu N-O$	$\delta C-N-O$
<i>cis</i>	C_{2v}	2 ($A_1 + B_2$)	2 ($A_1 + B_2$)	3 ($A_1 + B_1 + B_2$)
<i>trans</i>	D_{2h}	1 (B_{1u})	1 (B_{1u})	2 ($B_{2u} + B_{3u}$)



cis, C_{2v}



trans, D_{2h}

Es ist bemerkenswert, daß bei den *cis*-Diphosphin-Komplexen hingegen nur eine νCN -Bande auftritt. Dies wurde auch schon bei den Difulminato-bis(α,α' -bipyridyl)-eisen(II)-Komplexen⁷⁾ festgestellt. Bei den Verbindungen $(R_3P)_2Me(CNO)_2$ wie auch bei den Tetrafulminato-Komplexen $[Me(CNO)_4]^{2-}$ ($Me = Ni, Pd, Pt$) verschieben sich die CN-Valenzschwingungen beim Übergang von der Nickel- zur Platinverbindung nach höheren Wellenzahlen, während sich die NO-Frequenzen nur wenig ändern. Eine gleiche Frequenzverschiebung der CN-Schwingungen wurde bei den Tetracyano-Komplexen $[Me(CN)_4]^{2-}$ beobachtet und kann auf die in der Richtung $Ni < Pd < Pt$ steigende Elektronegativität des Zentralmetalls zurückgeführt werden⁸⁾.

Im Vergleich zu den ebenfalls planaren Tetrafulminato- und -cyanonickolaten liegen die CN-Valenzschwingungen der Phosphin-Komplexe stets bei kleineren Wellenzahlen (Tab. 4). Das analoge Verhalten der CN-Frequenzen der komplexen Fulminate und

7) W. BECK und E. SCHUIERER, Chem. Ber. **95**, 3048 [1962].

8) M. F. A. EL-SAYED und R. K. SHELIN, J. inorg. nuclear Chem. **6**, 187 [1958].

Cyanide spricht für eine Metall—C-Bindung in den Fulminato-Verbindungen und weist darauf hin, daß auch hier eine Rückbindung vom Metall zum CNO-Liganden erfolgt.

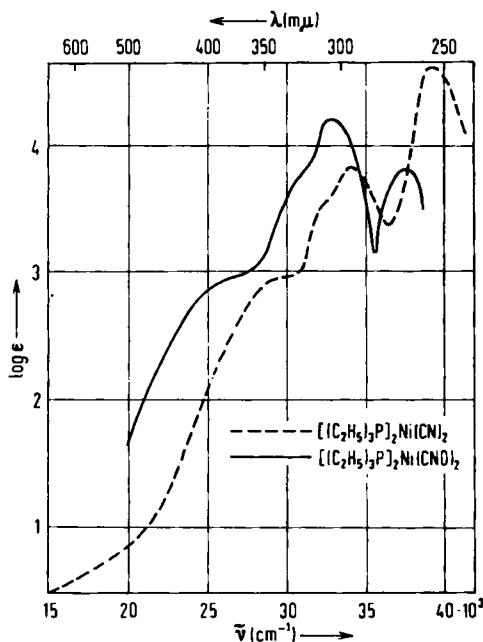
Tab. 4. CN-Valenzfrequenzen von Fulminato- und Cyano-Nickelverbindungen (fest in Nujol)

$K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$	2128/cm	$Na_2[Ni(CNO)_4] \cdot 5 H_2O$	2184/cm
$[(C_2H_5)_3P]_2Ni(CN)_2$	2108/cm	$[(C_2H_5)_3P]_2Ni(CNO)_2$	2146/cm

Das Vorliegen einer derartigen d_{π} - p_{π} -Bindung wird ferner durch die beobachtete Änderung der CN-Frequenz bei Variation des Phosphinliganden in den Palladium- und Platin-Verbindungen des Typs $(R_3P)_2Me(CNO)_2$ gestützt. Entsprechend der Zunahme des Donorcharakters in der Reihe $P(C_6H_5)_3 \rightarrow P(C_2H_5)_3 \rightarrow P(C_6H_{11})_3$ wird ein Absinken der CN-Valenzfrequenzen festgestellt.

Die beiden übrigen Schwingungen der Fulminatliganden liegen bei ca. 2300 ($2 \nu_{NO}$) und 480/cm ($\delta C-N-O$). Wie für die *cis*-Konfiguration zu erwarten ist, zeigt die Diphosphin-Verbindung $(C_6H_5)_2PCH_2-CH_2P(C_6H_5)_2Pt(CNO)_2$ 3 C—N—O-Deformationsschwingungen (vgl. Tab. 2 und 3).

Die planare Konfiguration der Nickel-Komplexe $[(C_2H_5)_3P]_2Ni(CN)_2$ und $[(C_2H_5)_3P]_2Ni(CNO)_2$ läßt sich eindeutig auch aus den Absorptionsspektren im Sichtbaren und UV ableiten. Tetraedrische Komplexe zeigen nämlich Absorptionsbanden im Bereich von 600–1000 $m\mu$ ⁹⁾. In diesem Gebiet zeigen die hier untersuchten tetra-kordinierten Komplexe keine Absorption. Die Absorptionsbanden von Difulminato-



Absorptionsspektren von
 $[(C_2H_5)_3P]_2Ni(CN)_2$ und
 $[(C_2H_5)_3P]_2Ni(CNO)_2$ in $CHCl_3$

9) M. C. BROWNING, J. R. MELLOR, D. J. MORGAN, S. A. J. PRATT, L. E. SUTTON und L. M. VENANZI, J. chem. Soc. [London] 1962, 693 und die dort zitierte Literatur.

Tab. 5. Umsetzungen von Tetrafulminaten und -cyaniden $[\text{MeX}_4]^{2-}$ mit Phosphinen zu den Komplexen L_2MeX_2

L	mMol	$[\text{MeX}_4]^{2-}$	mMol	Lösungsmittel	Reaktionsprodukt L_2MeX_2
$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	6.80	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	3.40	absol. CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CN})_2$
$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	3.38	$[\text{Ni}(\text{CNO})_4]^{2-}$	1.69	absol. CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CNO})_2$
$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	13.60	$[\text{Pd}(\text{CNO})_4]^{2-}$	1.84	H_2O	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{CNO})_2$
$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	8.45	$[\text{Pt}(\text{CNO})_4]^{2-}$	3.76	H_2O	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	3.68	$[\text{Pd}(\text{CNO})_4]^{2-}$	1.84	$\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{CNO})_2$
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	3.70	$[\text{Pt}(\text{CNO})_4]^{2-}$	1.88	$\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	3.68	$[\text{Pd}(\text{CNO})_4]^{2-}$	1.84	$\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{CNO})_2$
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	2.26	$[\text{Pt}(\text{CNO})_4]^{2-}$	1.13	$\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2 - \text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	1.84	$[\text{Pd}(\text{CNO})_4]^{2-}$	1.84	$\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2 - \text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pd}(\text{CNO})_2$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2 - \text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	1.87	$[\text{Pt}(\text{CNO})_4]^{2-}$	1.88	$\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2 - \text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$

bis(triäthylphosphin)-nickel(II) sind gegenüber der entsprechenden Cyanoverbindung auffallend gesetzmäßig nach längeren Wellen verschoben (vgl. Abbild.). Eine solche bathochrome Verschiebung ist für d-d-Übergänge zu erwarten, da das Fulminat-Ion eine im Vergleich zum Cyanid-Ion kleinere Ligandenfeldstärke besitzt, wie bei oktaedrischen Komplexen festgestellt wurde¹⁰⁾.

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. W. HIEBER danken wir für die Förderung unserer Arbeiten auf das herzlichste. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für die wertvolle Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Spektrographen Modell 21 mit LiF-, NaCl- bzw. CsBr-Optik registriert. Die Absorptionsspektren im Sichtbaren und UV wurden mit einem Beckman Spektrophotometer Modell DK 2 aufgenommen.

Die Tetrafulminato- bzw. Tetracyano-Komplexe werden zur Darstellung der phosphinhaltigen Komplexe in einem Schlenk-Rohr mit dem entsprechenden Phosphin und dem in Tab. 5 angegebenen Lösungsmittel unter Sauerstoff-Ausschluß mehrere Std. geschüttelt.

Tab. 6. Analysen der Nickel-, Palladium- und Platin-Komplexe $(R_3P)_2MeX_2$

Verbindung (Mol.-Gew.)		C	N	H	Metall	Mol.-Gew. (osmometr.) gef.
$[(C_2H_5)_3P]_2Ni(CN)_2$ (347.1)	Ber.	48.45	8.07	8.64	Ni 16.92	—
	Gef.	48.70	8.12	8.57	Ni 16.49	—
$[(C_2H_5)_3P]_2Ni(CNO)_2$ (379.1)	Ber.	44.36	7.39	7.98	Ni 15.49	—
	Gef.	44.86	7.56	8.20	Ni 15.37	407 (Benzol)
$[(C_2H_5)_3P]_2Pd(CNO)_2$ (426.8)	Ber.	39.40	6.57	7.09	Pd 24.94	—
	Gef.	39.68	6.47	7.17	Pd 25.05	462 (Benzol)
$[(C_2H_5)_3P]_2Pt(CNO)_2$ (515.5)	Ber.	32.62	5.44	5.82	—	—
	Gef.	32.86	5.45	5.93	—	514 (Aceton)
$[(C_6H_{11})_3P]_2Pd(CNO)_2$ (751.3)	Ber.	60.75	3.73	8.86	Pd 14.16	—
	Gef.	60.91	3.74	8.88	Pd 14.0	—
$[(C_6H_{11})_3P]_2Pt(CNO)_2$ (840.0)	Ber.	54.34	3.34	7.92	—	—
	Gef.	54.61	3.29	7.97	—	—
$[(C_6H_5)_3P]_2Pd(CNO)_2$ (715.0)	Ber.	63.83	3.92	4.23	Pd 14.88	—
	Gef.	63.93	3.93	4.43	Pd 15.11	—
$[(C_6H_5)_3P]_2Pt(CNO)_2$ (803.7)	Ber.	56.79	3.49	3.76	—	—
	Gef.	56.65	3.46	3.99	—	—
$(C_6H_5)_2PCH_2-CH_2P(C_6H_5)_2Pd(CNO)_2$ (588.9)	Ber.	57.11	4.76	4.11	Pd 18.07	—
	Gef.	57.37	4.82	3.97	Pd 18.80	—
$(C_6H_5)_2PCH_2-CH_2P(C_6H_5)_2Pt(CNO)_2$ (677.6)	Ber.	49.64	4.14	3.57	Pt 28.79	—
	Gef.	49.67	4.23	3.58	Pt 28.1	—

¹⁰⁾ W. BECK, E. SCHUIERER und K. FELDL, Proceedings 8th International Conference on Coordination Chemistry, S. 236, Springer, Wien 1964. Über die Absorptionsspektren im Sichtbaren und UV der hier untersuchten sowie anderer Fulminato-Metall-Komplexe wird an anderer Stelle eingehend berichtet.

$[(C_2H_5)_3P]_2Ni(CNO)_2$ und $[(C_2H_5)_3P]_2Ni(CN)_2$: Natrium-tetrafulminatoniccolat(II)¹¹⁾ löst sich beim Schütteln mit einer alkohol. Lösung von Triäthylphosphin langsam unter Rotfärbung auf. Kalium-tetracyanonniccolat geht dagegen nur teilweise in Lösung. Wenn die Intensität der Rotfärbung nicht weiter zunimmt, werden die Lösungen mit absol. Petroläther versetzt und das ausgefallene KCN bzw. NaCNO mit einer G4-Fritte abgetrennt. Da das Natriumfulminat äußerst stoßempfindlich ist, wird vor dem Filtrieren auf die Fritte etwas Cellulose gebracht. Das Filtrat wird i. Vak. bis zur Trockne eingedampft, aus dem rötlich-gelben Rückstand durch Extrahieren mit Chloroform eine gelbe Lösung von $[(C_2H_5)_3P]_2Ni(CN)_2$ bzw. $[(C_2H_5)_3P]_2Ni(CNO)_2$ gewonnen, diese wiederum bei 30° eingedampft und der Rückstand aus absol. Benzol/n-Heptan umkristallisiert. Die gelben kristallinen Cyanid- und Fulminatverbindungen zersetzen sich allmählich in Wasser; in Äthanol, Aceton, Chloroform und Benzol sind sie leicht löslich.

Palladium- und Platinverbindungen des Typs $L_2Me(CNO)_2$ ($L = (C_2H_5)_3P$, $(C_6H_{11})_3P$, $(C_6H_5)_3P$ und $2L = (C_6H_5)_2PCH_2-CH_2P(C_6H_5)_2$ ¹²⁾): Die phosphinhaltigen Fulminato-Komplexe (Tab. 5 und 6) von Palladium und Platin fallen beim Schütteln der Lösungen der Tetrafulminato-Komplexe¹¹⁾ in ca. 50 ccm Wasser mit dem entsprechenden Phosphin als farblose, feinkristalline Substanzen aus. Da Tricyclohexylphosphin, Triphenylphosphin und Äthylen-1.2-bis(diphenylphosphin) in Wasser unlöslich sind, wird eine heiße Lösung dieser Phosphine mit der wäßr. Lösung der Tetrafulminate vereinigt. Zur Reinigung werden die erhaltenen Verbindungen mit luftfreiem Wasser, anschließend mit absol. Äther bzw. Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die farblosen Bis(phosphin)-platin- und -palladiumfulminate verbrennen in der Flamme nur langsam. Sie lösen sich leicht in Chloroform; in Wasser, Äther und Petroläther sind sie schwerlöslich.

Zur Messung der Leitfähigkeit wurden je 20 ccm 10^{-3} m Lösungen in gereinigtem Nitrobenzol verwendet. Sämtliche Verbindungen besitzen bei 20° keine meßbare Leitfähigkeit (Meßbereich der Leitfähigkeitszelle bis $\kappa = 0.4 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}cm^{-1}$).

Tab. 7. Magnetisches Verhalten von Fulminato-Komplexen

$T[^\circ K]$	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$	$\chi_{Mol}^P \cdot 10^6$
$[(C_2H_5)_3P]_2Ni(CN)_2$			
295	$0.521 \pm 9\%$	-181	-228
195	$0.417 \pm 15\%$	-145	
77	$0.469 \pm 14\%$	-163	
$[(C_2H_5)_3P]_2Ni(CNO)_2$			
296	$-0.311 \pm 10\%$	-117	-234
$(C_6H_5)_2PCH_2-CH_2P(C_6H_5)_2Pd(CNO)_2$ ¹³⁾			
293	$-0.53_{(H \rightarrow \infty)}$	-312	-314
195	$-0.50_{(H \rightarrow \infty)}$	-294	
$(C_6H_5)_2PCH_2-CH_2P(C_6H_5)_2Pt(CNO)_2$ ¹³⁾			
294	$-0.4_{(H \rightarrow \infty)}$	-271	-328
195	$-0.5_{(H \rightarrow \infty)}$	-338	

¹¹⁾ L. WÖHLER und A. BERTHMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2748 [1929].

¹²⁾ K. ISSLEIB und D. W. MÜLLER, Chem. Ber. **92**, 3175 [1959].

¹³⁾ Die Verbindung war durch Spuren einer ferromagnetischen Substanz verunreinigt. Die Gramm- bzw. Molsuszeptibilitäten wurden deshalb durch Extrapolation auf unendliche Magnetfeldstärke ($H \rightarrow \infty$) ermittelt.

Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten¹⁴⁾

Die magnetischen Messungen wurden nach der früher beschriebenen¹⁵⁾ Methode durchgeführt. In Tab. 7 sind χ_g in cm^3g^{-1} und χ_{Mol} in $\text{cm}^3\text{Mol}^{-1}$ angegeben. $\chi_{\text{Mol}}^{\text{P}}$ ist der aus den PASCALSchen Inkrementen berechnete Wert. Die Fehlergrenzen beziehen sich lediglich auf die eigentlichen Meßfehler.

Bestimmung der Dipolmomente

Das Dipolmoment wurde aus Messungen der Dielektrizitätskonstante, der Dichte und des Brechungsindex n_D verdünnter Benzol-Lösungen bei 20° bestimmt. Dabei wurde das Dipolmeter DM 01 von SLEVOGT und die früher beschriebene Meßanordnung verwendet¹⁶⁾. Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgte nach LE FEVRE und VINE¹⁷⁾.

Tab. 8. Meßergebnisse zur Dipolbestimmung

Es bedeuten: $\Delta\epsilon_{12}$, $\Delta\rho_{12}$ und $\Delta_D n_{12}^2$ die Änderungen von DK , Dichte und n_D^2 der Lösung gegenüber den entsprechenden Werten des reinen Lösungsmittels; w_2 = Gewichtsbruch; μ_D = Dipolmoment ohne Berücksichtigung der Atompolarisation; $\mu_{20\%}$ = Dipolmoment berechnet mit einer Atompolarisation von 20% der Elektronenpolarisation

w_2	$\Delta\epsilon_{12}$	$\Delta\rho_{12}$	$\Delta_D n_{12}^2$
[(C ₂ H ₅) ₃ P]Ni(CNO) ₂ in Benzol			
0.00317	0.0045 ₁	—	0.0012 ₁
0.00506	0.0061 ₉	0.0015	0.0018 ₁
0.00680	0.0082 ₈	0.0021	0.0024 ₂
0.00764	0.0095 ₆	0.0023	0.0027 ₂
$\alpha_E = 1.25 \pm 0.02$; $\alpha_{nD} = 0.36 \pm 0.02$; $\beta = 0.31 \pm 0.01$; $P_{2\infty} = 171.7 \pm 2 \text{ cm}^3$; $DPE = 107.8 \pm 2 \text{ cm}^3$; $\mu_D = 1.75 \pm 0.05 \text{ D}$; $\mu_{20\%} = 1.56 \pm 0.05 \text{ D}$			
[(C ₂ H ₅) ₃ P]Pd(CNO) ₂ in Benzol			
0.00321	0.00323	0.0002 ₄	0.0011 ₇
0.00513	0.00464	0.0009 ₁	0.0018 ₁
0.00604	0.0053 ₂	0.0014 ₇	0.0021 ₂
$\alpha_E = 0.88 \pm 0.02$; $\alpha_{nD} = 0.35 \pm 0.01$; $\beta = 0.20 \pm 0.01$; $P_{2\infty} = 183.2 \pm 3 \text{ cm}^3$; $DPE = 138.6 \pm 4 \text{ cm}^3$; $\mu_D = 1.46 \pm 0.1 \text{ D}$; $\mu_{20\%} = 0.71 \pm 0.1 \text{ D}$			
[(C ₂ H ₅) ₃ P]Pt(CNO) ₂ in Benzol			
0.00118	0.00155	0.0004 ₄	0.0002 ₉
0.00496	0.00283	0.0014 ₄	0.0015
0.00740	0.00518	0.0027 ₆	0.0024 ₂
$\alpha_E = 0.64 \pm 0.02$; $\alpha_{nD} = 0.30 \pm 0.01$; $\beta = 0.36 \pm 0.01$; $P_{2\infty} = 168.6 \pm 2.5 \text{ cm}^3$; $DPE = 132.8 \pm 2.5 \text{ cm}^3$; $\mu_D = 1.31 \pm 0.07 \text{ D}$; $\mu_{20\%} = 0.52 \pm 0.1 \text{ D}$			

¹⁴⁾ Herrn Dipl.-Chem. M. HÖFLER danken wir für die Durchführung der magnetischen Messungen.

¹⁵⁾ W. HIEBER und J. G. FLOSS, Z. anorg. allg. Chem. **291**, 314 [1957].

¹⁶⁾ E. WEISS, Z. anorg. allg. Chem. **287**, 223 [1956]; W. HIEBER und W. BECK, Z. anorg. allg. Chem. **305**, 265 [1960].

¹⁷⁾ J. CZEKALLA, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60**, 145 [1956].