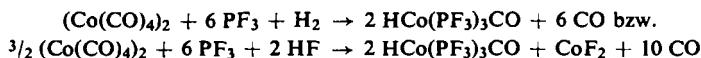


THOMAS KRUCK und WINFRIED LANG

Über Metalltrifluorphosphin-Komplexe, VII¹⁾Tris(trifluorphosphin)-carbonyl-kobalthydrid²⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 19. März 1965)

Dikobaltoctacarbonyl bildet mit Trifluorphosphin unter Druck und bei Anwesenheit von Wasserstoff bzw. Fluorwasserstoff das hellgelbe Tris(trifluorphosphin)-carbonyl-kobalthydrid:



Das diamagnetische Hydrid siedet unzersetzt bei 80.5°/715 Torr und verhält sich in wässriger Lösung wie eine starke einprotonige Säure. Gegenüber dem isoelektronischen Kobaltcarbonylwasserstoff zeichnet es sich durch eine überraschend große thermische Stabilität sowie eine beachtliche Beständigkeit gegen Oxydationsmittel aus. Mit Kaliumamalgam liefert es das kristalline, an trockener Luft stabile Kalium-tris(trifluorphosphin)-carbonyl-kobaltat (–I), $\text{K}[\text{Co}(\text{PF}_3)_3\text{CO}]$. — Die Verbindungen werden durch ihre IR-Spektren sowie Leitfähigkeiten und magnetischen Suszeptibilitäten charakterisiert. An Hand dieser Ergebnisse werden die Bindungsverhältnisse in den Metalltrifluorphosphinen diskutiert.

Im Anschluß an die Untersuchungen über die Substituierbarkeit des Kohlenoxids durch Trifluorphosphin in den Hexacarbonylen von Chrom³⁾ und Molybdän⁴⁾ wurde nun das Verhalten des sehr reaktionsfähigen *Dikobaltoctacarbonyls* gegenüber diesem Phosphinliganden geprüft.

Wir ließen auf trockenes Dikobaltoctacarbonyl einige Tage bei Raumtemperatur nur durch Umkondensieren gereinigtes Trifluorphosphin bei 500 at einwirken. Beim Abblasen des Autoklaven kann dann aus dem PF_3 -Strom bei –80° eine hellgelbe, äußerst flüchtige Flüssigkeit ausgefroren werden. Kürzere Reaktionszeiten (10 bis 15 Std.) ergeben neben dieser Verbindung ein dunkelrotes, weniger flüchtiges Öl, das auf Grund seines komplexen IR-Spektrums ein Gemisch trifluorphosphin-substituierter Kobaltcarbonyle mit intakten CO-Brückenbindungen darstellt. Nach der Analyse und dem IR-Spektrum enthält die hellgelbe Flüssigkeit pro Kobaltatom 3 PF_3 -Moleküle und eine CO-Gruppe entsprechend „ $\text{Co}(\text{PF}_3)_3\text{CO}$ “. Die Substanz zeigt in Äther keine, in Aceton hingegen gute Leitfähigkeit. Sie ist diamagnetisch, und auch Elektronenresonanzmessungen in Benzol lieferten keinen Hinweis für das Vorliegen eines radikalischen Zustandes. Die Verbindung sollte daher — wenn es

1) VI. Mitteil.: *Th. Kruck, W. Lang und A. Engelmann*, Angew. Chem. 77, 132 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 148 (1965).

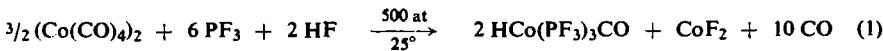
2) Über Teilergebnisse dieser Untersuchungen wurde anlässlich der Westdeutschen Chemiedozententagung 1964 in Freiburg/Breisgau berichtet.

3) *Th. Kruck*, Chem. Ber. 97, 2018 (1964).

4) *Th. Kruck und A. Prasch*, Z. Naturforsch. 19b, 669 (1964).

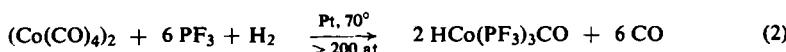
sich um ein Trisubstitutionsprodukt des Kobaltcarbonyls handelt — dimer formuliert werden, $(\text{Co}(\text{PF}_3)_3\text{CO})_2$ (Mol.-Gew. 702). Überraschenderweise ergaben aber kryoskopische Messungen in Benzol ein Mol.-Gew. von 364. Zudem wurde alsbald gefunden, daß die wässr. Lösung der Verbindung stark sauer reagiert, ohne daß eine hydrolytische Spaltung der P—F-Bindungen stattgefunden hatte. Eine eindeutige Klärung dieser scheinbar einander widersprechenden Befunde brachte erst die Aufnahme des protonenmagnetischen Resonanzspektrums. Dieses enthält in dem für Übergangsmetallhydride charakteristischen Bereich bei 11.4 ppm gegen Tetramethylsilan als inneren Standard und nach höheren Feldstärken verschoben eine breite Bande⁵⁾. Damit war die Verbindung als *Tris(trifluorophosphin)-carbonyl-kobalthydrid*, $\text{HCo}(\text{PF}_3)_3\text{CO}$, identifiziert.

Für die *Herkunft des Wasserstoffs* bei dieser unerwarteten Hydridsynthese konnte nur eine im Trifluorophosphin enthaltene Verunreinigung verantwortlich sein. Trifluorophosphin stellen wir durch Fluorierung von Phosphortrichlorid mit käuflichem wasserfreiem Zinkfluorid, das zusätzlich einige Tage bei 150° im Vakuum getrocknet wird, dar. (Zur Reinigung wurde früher das PF_3 mehrmals über auf -80° gekühlte Fallen umkondensiert). Nun ergab sich, daß das auf diese Weise vorbereitete Zinkfluorid nie absolut wasserfrei ist, weshalb bei der PF_3 -Darstellung stets geringe Mengen an Fluorwasserstoff entstehen. Diese werden vom PF_3 -Strom mitgenommen⁶⁾ und wirken dann im Autoklaven als Wasserstofflieferanten, wobei ein Drittel des Kobaltcarbonyls zur Aufnahme des Fluors verbraucht wird:



Auf Grund dieser Reaktionsgleichung ist eine 67-proz. Ausbeute an Hydrid zu erwarten, die auch mehrmals erreicht, nie jedoch überschritten wurde. Zum Beweis für die in Gleichung (1) postulierte hydrierende Funktion des Fluorwasserstoffs wurde in einem weiteren Versuch Dikobaltoctacarbonyl mit *hochgereinigtem Trifluorophosphin* und einem *Überschuß an Fluorwasserstoff* unter ähnlichen Bedingungen umgesetzt. Auch dabei erhält man das Tris(trifluorophosphin)-carbonyl-kobalthydrid gemäß Gleichung (1) mit einer Ausbeute von 66 %. Das restliche, aus dem Carbonyl stammende Kobalt lag im Autoklaven als sehr reines Kobalt(II)-fluorid vor.

Das Trifluorophosphin-hydrid wird aus Dikobaltoctacarbonyl auch bei Anwesenheit der übrigen Halogenwasserstoffe wie auch in Gegenwart von Feuchtigkeitspuren gebildet. Von besonderem Interesse war es nun zu wissen, inwieweit *Wasserstoff* selbst eine Hydridbildung ermöglicht. Dazu wurde Dikobaltoctacarbonyl mit einem Überschuß an Wasserstoff unter 300 at reinstem Trifluorophosphin bei 80° rotiert, wobei tatsächlich das Trifluorophosphin-hydrid mit 10 % Ausbeute entstand. Ein weiterer Hochdruckversuch, der bei Gegenwart von *Platinasbest*, sonst aber unter analogen Bedingungen durchgeführt wurde, lieferte 56 % Hydrid gemäß



5) Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde mit einem A-60-NMR-Spektrometer der Varian Ass., Palo Alto, an einer ca. 25-proz. ätherischen Lösung bei einer Arbeitstemperatur von 24° registriert.

6) Nur durch mehrmaliges Waschen mit kaltem Wasser läßt sich der Fluorwasserstoff völlig entfernen.

In beiden Fällen wurde das restliche Kobaltcarbonyl in ein Gemisch *trifluorophosphin-substituierter Kobaltcarbonyle*, $(Co(CO)_{4-n}(PF_3)_n)_4$, umgewandelt, das als rotes, flüchtiges Öl anfällt und noch nicht in die Komponenten aufgetrennt wurde.

Somit kann für Tris(trifluorophosphin)-carbonyl-kobalthydrid ein mindestens ebenso großes Bildungsbestreben abgeleitet werden wie für Tetracarbonyl-kobalthydrid⁷⁾.

Die Verbindung ist eine leichtbewegliche Flüssigkeit und schmilzt bei -67° . In polaren organischen Mitteln (B), wie Alkohole, Aceton und Tetrahydrofuran (THF), ist sie bei gleichzeitiger Dissoziation gemäß



sehr gut löslich, ebenso — jedoch undissoziiert — in Äther. Mäßig löslich ist das Hydrid in unpolaren Solventien wie Benzol und Petroläther, schwer löslich in Wasser. Hervorzuheben ist die *extreme Flüchtigkeit*; die Verbindung geht bei 10^{-1} Torr bereits unterhalb 0° rasch über. Ihre farblosen Dämpfe sind von erstickendem Geruch und daher auch in geringsten Mengen nachweisbar. Gegenüber Feuchtigkeit und vor allem Sauerstoff ist das Trifluorophosphin-hydrid — im Gegensatz zu den homogenen Metallcarbonylwasserstoffen — erstaunlich *stabil*, es zersetzt sich jedoch am Licht allmählich unter Abscheidung brauner Flocken. Verdünnte und nichtoxydierende konz. Säuren greifen nur langsam an, hingegen erfolgt in alkalischen Medien sofortige Zersetzung.

Interessant ist ein *Vergleich mit $HCo(CO)_4$* (Tab. 1), wobei insbesondere die gegenüber allen Metallcarbonylhydriden ungewöhnlich große thermische Stabilität des *Trifluorophosphin-hydrids* ins Auge fällt. Während flüssiger Kobaltcarbonylwasserstoff bereits bei -18° in Wasserstoff und Dikobaltoctacarbonyl zerfällt, besitzt $HCo(PF_3)_3CO$ einen definierten *Siedepunkt* bei $80.5^\circ/715$ Torr und lässt sich bei Normaldruck unzersetzt destillieren. Eine thermische Abspaltung des Wasserstoffs erfolgt erst bei 160° und nur bei gleichzeitiger totaler Zersetzung des Hydrids.

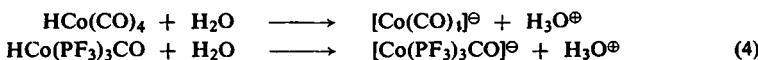
Tab. 1. Eigenschaften von Tetracarbonylkobalthydrid und Tris(trifluorophosphin)-carbonylkobalthydrid und ihrer Kaliumsalze

	$HCo(CO)_4$	$HCo(PF_3)_3CO$
Farbe	hellgelb	hellgelb
Schmp.	-26.2°	-67°
Sdp.	—	$80.5^\circ/715$ Torr
Zers.-P.	-18°	160°
¹ H-NMR-Spektrum (TMS)	10.0 ppm	11.4 ppm
ν_{C-O} (cm ⁻¹)	2123, 2062, 2043	2078
Acidität der gesätt. währ. Lösung	pH ~ 1	pH ~ 1
Beständigkeit gegen Luft	sofort Zers.	sehr langsame Zers.
	$K[Co(CO)_4]$	$K[Co(PF_3)_3CO]$
ν_{C-O} (cm ⁻¹)	1883, 1918	1951
Reaktion der währ. Lösung	neutral	neutral
Therm. Beständigkeit der währ. Lösung	bis 100°	bis 100°
Beständigkeit gegen Luft	sofort oxydiert	einige Tage beständig

7) Vgl. die zusammenfassende Abhandlung: *W. Hieber*, Angew. Chem. 55, 7, 24 (1942).

komplexes. Beim Versuch, das Hydrid mit frisch bereitetem Mangandioxid zum Tris(trifluorophosphin)-carbonyl-kobalt zu dehydrieren, konnte selbst nach mehrstündigem Erhitzen auf 80° keine Reaktion festgestellt werden. Vielmehr werden hierbei lediglich letzte Spuren von Verunreinigungen beseitigt. Wir benützen daher die thermische MnO₂-Behandlung allgemein als bequemes Verfahren zur Feinstreinigung von Trifluorophosphin-kobalthydriden. Hingegen findet beim Versuch, den Wasserstoff in ätherischer Lösung mit Brom oder Jod zu entfernen, auch bei -60° augenblicklich Zersetzung unter Abscheidung von CoBr₂ bzw. CoJ₂ statt. Hinsichtlich seiner thermischen Stabilität kann das Trifluorophosphin-hydrid den durch den π -Bindungsliganden Cyclopentadienyl stabilisierten Hydridkomplexen (C₅H₅)₂MeH₂ von Molybdän und Wolfram an die Seite gestellt werden⁸⁾.

Beide Kobalthydride sind in wäßriger Lösung gemäß



ähnlich starke Säuren und wirken — besonders in alkalischen Medien — stark reduzierend. So kann aus der wäßrigen Lösung des Trifluorophosphin-hydrids zwar das gelbe Ag[Co(PF₃)₃CO] gefällt werden, das Salz färbt sich jedoch allmählich infolge Silberausscheidung dunkel. Bei Ammoniakzusatz findet sofort Reduktion zu metallischem Silber statt. Indessen sind die Fällungen des [Co(PF₃)₃CO][⊖]-Anions mit großvolumigen komplexen Kationen beständig.

Einen weiteren Beweis für das Vorliegen von Tris(trifluorophosphin)-carbonyl-kobalthydrid lieferte dessen *Reaktionsweise mit Alkaliamalgamen*. Beim Schütteln einer ätherischen Lösung des Hydrids z.B. mit Kaliumamalgam bildet sich unter Wasserstoffentwicklung und ohne Spaltung der P—F-Bindungen quantitativ das farblose, ätherlösliche und gut kristallisierende *Kalium-tris(trifluorophosphin)-carbonyl-kobaltat* (—I):



Dieses war der erste Komplex mit *anionisch* gebundenem Trifluorophosphin. Die ionogene Struktur der Verbindung wurde u. a. durch Leitfähigkeitsmessungen in Aceton und THF bewiesen; in ätherischer Lösung liegt sie jedoch ebenfalls undissoziiert vor. Das über längere Zeit an trockener Luft stabile Salz löst sich ausgezeichnet und — entsprechend dem Säurecharakter des Hydrids — mit neutraler Reaktion in Wasser. Die bis 100° beständige wäßrige Lösung liefert beim Versetzen mit Mineralsäuren wieder das Hydrid, das im Vakuum abdestilliert und über Phosphorpentoxid getrocknet werden kann. Mit 10-proz. DCl bildet trockenes K[Co(PF₃)₃CO] quantitativ das *Deuterid*, DCo(PF₃)₃CO. Entsprechend den Stabilitätsverhältnissen bei den Hydriden ist auch das Tris(trifluorophosphin)-carbonyl-kobaltat thermisch beständiger und unempfindlicher gegen Oxydationsmittel als das homogene Tetra-carbonyl-kobaltat.

Es wurde auch mehrmals versucht, *Organyl-derivate des Hydrids*, RCo(PF₃)₃CO, darzustellen. Diese sind bei den entsprechenden Metalcarbonylen und deren Tri-

⁸⁾ Vgl. zusammenfassende Darstellung über Hydridkomplexe der Übergangsmetalle von M. L. H. Green, Angew. Chem. 72, 719 (1960).

phenylphosphin-Substitutionsprodukten aus dem Carbonylmanganat und Alkyl- bzw. Arylhalogenid leicht zugänglich. $K[Co(PF_3)_3CO]$ geht mit CH_3J und $C_6H_5CH_2Cl$ weder beim direkten Erhitzen noch in Äther- bzw. THF-Lösung eine Reaktion unter $RCo(PF_3)_3CO$ -Bildung ein. Dieses Ergebnis bestätigt somit weiterhin die ungewöhnliche Stabilität des Trifluorophosphin-kobaltats.

DISKUSSION DER BINDUNGSVERHÄLTNISSE

Die starke Verschiebung des 1H -NMR-Signals von $HCo(PF_3)_3CO$ nach höheren Feldstärken (gegen TMS) zeigt, daß das Proton in einem Bereich hoher Elektronendichte eingebettet ist⁹⁾. Die Breite des Protonensignals läßt sich zwangsläufig durch die Anwesenheit mehrerer F- und P-Kerne erklären, die eine nicht mehr auflösbare Aufspaltung der Resonanzlinie hervorrufen.

Das IR-Spektrum (Tab. 2) des diamagnetischen Hydrids enthält neben den P—F-Valenzfrequenzen im 11μ -Bereich eine intensive, scharfe CO-Bande bei $2076/cm$. Bei Verwendung eines LiF-Prismas wurde eine weitere schwache Absorption bei $1979/cm$ beobachtet, die auch im Spektrum der Deuteriumverbindung auftritt und daher nicht einer Co—H-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Bemerkenswerterweise finden sich auch im 5μ -Bereich der Spektren des homogenen Hydrids $HCo(PF_3)_4$ und der Trifluorophosphin-metall(0)-Komplexe von Chrom, Molybdän und Nickel scharfe, wenig intensive Absorptionen⁴⁾, die offenbar auf Kombinationsschwingungen zurückzuführen sind.

Das in dem diamagnetischen Kaliumsalz vorliegende tetraedrisch konfigurierte Anion $[Co(PF_3)_3CO]^\ominus$ zeigt in seinem IR-Spektrum eine CO-Absorption, die um $35/cm$ kürzerwellig liegt als die des isosteren homogenen Tetracarbonyl-kobaltats(—I). Diese Beobachtung bestätigt besonders eindrucksvoll die ausgezeichnete Elektronen-Acceptorwirkung des Trifluorophosphins⁴⁾, die nach unseren neuesten Untersuchungen sogar die des Kohlenoxids übertrifft. Die N—O-Valenzschwingung des *Tris(trifluorophosphin)-nitrosyl-kobalts*¹⁰⁾, $Co(PF_3)_3NO$, ist nämlich gegenüber der der analogen Carbonylverbindung $Co(CO)_3NO$ ($\nu_{N—O}$ $1822/cm$, Gasaufnahme) ebenfalls um $23/cm$ kurzwellig verschoben.

Tab. 2. IR-Absorptionsfrequenzen von $HCo(PF_3)_3CO$ und $K[Co(PF_3)_3CO]^{11)}$

Verbindung	$\nu_{C—O}$ (cm^{-1})	$\nu_{P—F}$ (cm^{-1})	Zustand
$HCo(PF_3)_3CO$	2076 ss ^{a)}	959 m 935 s 916 ss 904 ss 868 ss	gasförmig
$DCo(PF_3)_3CO$	2075 ss		gasförmig
$K[Co(PF_3)_3CO]$	1953 s	879 m 818 ss (b) 784 sw (Sch)	Lsg. in Aceton kompensiert

a) Intensitäten: ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, sw = schwach, Sch = Schulter, b = breit.

9) Die ^{19}F - und ^{31}P -Kernresonanzspektren werden z. Z. aufgenommen und demnächst in einem anderen Zusammenhang publiziert.

10) Th. Kruck und W. Lang, Angew. Chem. 76, 787 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 700 (1964).

11) Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Spektrophotometer, Modell 21, aufgenommen (P—F-Frequenzen mit $NaCl$ -, C—O-Frequenzen mit LiF-Optik).

Besondere Beachtung verdient die *langwellige Verschiebung der P—F-Valenzfrequenzen* beim Übergang $\text{HCo}(\text{PF}_3)_3\text{CO} \rightarrow [\text{Co}(\text{PF}_3)_3\text{CO}]^\ominus$. Dieser Befund muß analog zu den Verhältnissen bei den Carbonylmallaten dahingehend gedeutet werden, daß der *Bindungsgrad der Metall-PF₃-Verknüpfung erhöht und der der P—F-Bindung erniedrigt* wird. Die bei der Reduktion an das Kobalt herangebrachte Ladung wird somit nicht nur von der Metall-Kohlenstoff-, sondern hauptsächlich auch von der Metall-Phosphor-Bindung aufgenommen. Insgesamt ergaben IR-spektroskopische Untersuchungen an homogenen Metalltrifluorphosphin-Komplexen bisher folgendes Resultat: Bei der komplexchemischen Bindung des Trifluorphosphins an ein Metallatom der Oxydationsstufe Null findet eine schwache kurzwellige^{1, 4)}, bei der Bindung an ein Metall mit einer (formalen) negativen Ladung (d. h. in den Trifluorphosphin-mallaten) eine starke langwellige Verschiebung der P—F-Valenzfrequenzen gegenüber denen des freien Trifluorphosphins statt. Hervorzuheben ist die noch stärkere kurzwellige Verschiebung der P—F-Absorptionen bei den Trifluorphosphin-mallhydriden (Tab. 3). Diese Befunde lassen sich recht gut mit folgender *Bindungsvorstellung* erklären.

Bei den Bindungsverhältnissen in den *Phosphortrihalogeniden PX₃* (X = F, Cl, Br und J) müssen neben der σ -Bindung zwei weitere Effekte berücksichtigt werden. Der P—X- σ -Bindung kann sich sowohl ein ionogener wie auch ein Doppelbindungsanteil überlagern. Da die Elektronegativitätsdifferenz zwischen P und X vom Jod zum Fluor hin zunimmt, sollte primär bei der P—F-Bindung der ionogene Charakter am stärksten ausgeprägt sein. Indessen nimmt aber die Tendenz zur Ausbildung von Doppelbindungen in der gleichen Reihenfolge zu, wobei dieser letztere Effekt beim Fluor sogar überwiegt. Der *Doppelbindungscharakter der P—F-Bindung* im Trifluorphosphin wird nicht nur durch die Abstandsverkürzung von 0.115 Å gegenüber einer Einfachbindung¹²⁾, sondern auch durch Messungen der Phosphor- und Fluorkernresonanz¹⁵⁾ bestätigt. Als eine chemische Evidenz für die Existenz eines beachtlichen Doppelbindungsanteils kann die im Vergleich zu allen anderen P—X-Bindungen beträchtliche Hydrolysebeständigkeit der P—F-Bindung angesehen werden. Die der σ -Bindung überlagerte P—F- π -Bindung kommt offensichtlich durch *Überlappung gefüllter p-Orbitale des Fluors mit entsprechend gerichteten freien 3d-Orbitalen des Phosphors* ($p\pi \rightarrow d\pi$) zustande.

Bei der Verknüpfung des Trifluorphosphins mit einem Metallatom der Oxydationsstufe Null wird infolge der P \rightarrow Me- σ -Bindung die Elektronendichte am Phosphor erniedrigt und damit zwangsläufig der Bindungsgrad der P—F-Bindung erhöht; die P—F-Valenzfrequenz nimmt zu. Dieser Effekt kann jedoch nicht sehr stark sein, da die gleichzeitig auftretende Elektronenrückgabebindung Metall \rightarrow Phosphor im entgegengesetzten Sinne wirkt. Doch resultiert bei homogenen Trifluorphosphin-

¹²⁾ Diese Abstandsverkürzung entspricht nach L. Pauling einem Doppelbindungscharakter von etwa 40%; vgl. The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, 1960. — Von anderen Autoren wird ein Doppelbindungsanteil von 0.1¹³⁾ bzw. 0.2¹⁴⁾ π -Bindung pro P—F- σ -Bindung geschätzt.

¹³⁾ M. L. Huggins, J. phys. Chem. 56, 361 (1952).

¹⁴⁾ V. Schomaker und D. P. Stevenson, J. Amer. chem. Soc. 63, 37 (1941).

¹⁵⁾ H. S. Gutowsky und D. W. Mc Call, J. chem. Physics 22, 162 (1954); R. R. Holmes, R. P. Carter jr. und G. E. Peterson, Inorg. Chem. 3, 1748 (1964).

Tab. 3. Vergleich der P-F-Valenzfrequenzen isoelektronischer Trifluorophosphinkomplexe von Kobalt und Nickel

Verbindung	ν_{P-F} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$	950	900	850	800 [cm ⁻¹]
$Ni(PF_3)_4$	904 ss, 864 ss					
PF_3	892 ss, 848 ss					
$HCo(PF_3)_4$	961 sw, 917 ss, 907 ss, 867 ss					
$HCo(PF_3)_3CO$	959 m, 935 s, 916 ss, 904 ss, 868 ss					
$[Co(PF_3)_4]^\ominus$	820 ss, 804 m (Sch)					
$[Co(PF_3)_3CO]^\ominus$	879 m, 818 ss, 784 sw (Sch)					

metall(0)-Komplexen insgesamt eine Erniedrigung der Elektronendichte am Phosphor. Erzeugt man aber (z. B. durch Reduktion) am Zentralmetall eine negative Ladung, so wird diese vor allem von der $\text{Me} \rightarrow \text{P}-\pi$ -Bindung unter Anhebung der Elektronendichte am Phosphor aufgenommen. Demzufolge sinkt der Bindungsgrad der $\text{P}-\text{F}$ -Bindung ab und die $\text{P}-\text{F}$ -Valenzfrequenzen verschieben sich nach längeren Wellen¹⁶⁾. In den Trifluorphosphin-kobaltaten ergibt sich somit eine gegenüber den Trifluorphosphin-metall(0)-Komplexen verstärkte Bindung von PF_3 an das Zentralmetall. Die im Vergleich zum Carbonylkobaltat(–I) erstaunliche thermische und chemische Stabilität der Trifluorphosphin-kobaltate ist somit eine Konsequenz der stärkeren Acceptorfähigkeit des PF_3 -Liganden.

Ein besonderes Problem stellt die *Lokalisierung des H-Atoms* in $\text{HCo}(\text{PF}_3)_3\text{CO}$ bzw. $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ dar; es liegt auf der Hand, daß die Position des H-Atoms die Lage der $\text{P}-\text{F}$ -Valenzschwingungsbanden beeinflußt. Die starke kurzwellige Verschiebung der $\text{P}-\text{F}$ -Frequenzen dieser Hydride kann insbesondere an Hand von 2 verschiedenen Strukturmodellen diskutiert werden:

a) Das Wasserstoffatom gibt sein Elektron an das Metall ab und das Proton befindet sich — eingeschlossen von den pyramidenförmigen PF_3 -Liganden und ohne daß eine Lokalisierung möglich ist — in unmittelbarer Nähe des Kobaltatoms. Dadurch resultiert eine Art positiver Abschirmung des Metalls gegen die PF_3 -Gruppen, so daß die gefüllten d-Orbitale des Kobalts bei einer Rückbindung Metall → Phosphor weniger wirksam werden.

b) Nimmt man hingegen eine *lokalierte Co-H-Bindung* an (dsp³-Hybridisierung), so bedeutet dies, daß dem Kobalt für eine Rückbindung zum Phosphor in den Hydriden effektiv weniger Elektronen zur Verfügung stehen, als dem Nickel im isoelektronischen $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$. Dadurch ergibt sich wie nach a) eine Erniedrigung der Elektronendichte am Phosphor und damit die beobachtete kurzwellige Verschiebung der $\text{P}-\text{F}$ -Banden.

Eine Abdrängung des Protons in die äußere Fluorsphäre des Moleküls unter Ausbildung von $\text{F} \cdots \text{H} \cdots \text{F}$ -Strukturen erscheint unwahrscheinlich, da diese Konfiguration sicherlich eine Erniedrigung des $\text{P}-\text{F}$ -Bindungsgrades zur Folge hätte.

Schließlich sei noch auf eine sehr bemerkenswerte Diskrepanz hingewiesen. Während die thermische Abspaltung des Wasserstoffs erst bei 160° und nur unter totaler Zerstörung des Hydrids $\text{HCo}(\text{PF}_3)_3\text{CO}$ erfolgt, wird das Proton — unter Zurücklassung des durch seine extreme Bildungstendenz ausgezeichneten Tris(trifluorphosphin)-carbonyl-kobaltats(–I) — schon von so schwachen Basen wie Wasser, Aceton usw. abgezogen. Dieser Befund läßt sich an Hand der unter a) erläuterten „Käfigstruktur“ des Hydrids wie auch aufgrund einer lokalisierten Co-H-Bindung durchaus verstehen.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. *W. Heber* und Herrn Prof. Dr. *E. O. Fischer* danken wir für die freundliche Überlassung von Institutsmitteln. Der Direktion der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, sind wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

¹⁶⁾ Eine langwellige Verschiebung der $\text{P}-\text{F}$ -Frequenzen ist auch bei der partiellen Substitution von PF_3 durch Donatorliganden wie Phosphine und Amine zu erwarten; vgl. hierzu die nachstehende Abhandlung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Versuche wurden bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Bezüglich der Arbeitstechnik bei den Hochdruckumsetzungen und der Darstellung von Trifluorphosphin kann auf frühere Angaben⁴⁾ verwiesen werden.

Darstellungsweisen von Tris(trifluorphosphin)-carbonyl-kobalthydrid: 3—5 g aus Benzol umkristallisiertes, getrocknetes *Dikobaltoctacarbonyl* werden 5 Tage mit 400—500 at durch *HF verunreinigtes Trifluorphosphin* (nur durch Umkondensieren gereinigt) bei Raumtemperatur umgesetzt und anschließend das PF_3 über 3 mit Methanol/Trockeneis gekühlte Falle abgeblasen. Die in den Kühlfallen kondensierten Flüssigkeiten werden gesammelt, einige Stdn. über Mangandioxid unter Rückfluß erhitzt und destilliert. Ausb. an analysenreiner Substanz 60—65% (theoret. möglich 67%).

7.1 g (20.8 mMol) *Dikobaltoctacarbonyl* werden 16 Stdn. mit 400 at *hochgereinigtem Trifluorphosphin* und einem Überschuß (ca. 3 g) an *Fluorwasserstoff* bei 70° rotiert. Nach Abkühlen des Autoklaven kondensiert man das PF_3 sowie sämtliche flüchtigen Reaktionsprodukte i. Vak. in eine mit flüss. Stickstoff gekühlte Falle und destilliert anschließend daraus das PF_3 bei —100° ab. Das zurückbleibende, durch überschüss. HF verunreinigte *Hydrid* wird zur Reinigung mehrere Stdn. über einem Gemisch aus Glaspulver, Mangandioxid und Phosphorpentoxid unter Rückfluß erhitzt und dann destilliert. Ausb. 66% (theoret. möglich 67%). Der Autoklavenrückstand besteht aus sehr reinem *Kobalt(II)-fluorid*, Ausb. 11 mMol (ber. 14 mMol).

Bei 70—80° werden 5.2 g (15.2 mMol) *Dikobaltoctacarbonyl* 15 Stdn. mit 300 at reinstem *Trifluorphosphin* und 40 at *Wasserstoff* umgesetzt. Beim Abblasen des Autoklaven trägt der PF_3 -Strom neben dem *Hydrid* auch geringe Mengen eines roten Öles in die auf —180° gekühlte Falle. Nach dem Absieden von PF_3 aus diesem Auffanggefäß bei —100° wird das zurückbleibende Hydrid längere Zeit mit Mangandioxid bei 80° behandelt und anschließend destilliert. Ausb. 1.04 g (10%). Das restliche Kobaltcarbonyl wird in ein Gemisch der Substitutionsprodukte $(\text{Co}(\text{CO})_4-n(\text{PF}_3)_n)_2$ umgewandelt, das als rotes, weniger flüchtiges Öl den Autoklavenrückstand bildet.

6.4 g (18.7 mMol) *Dikobaltoctacarbonyl* werden unter Zusatz von *Platinasbest* 5 Tage bei 70—80° mit 210 at reinstem *Trifluorphosphin* und 30 at *Wasserstoff* umgesetzt. Die Isolierung des *Hydrids* erfolgt wie eben beschrieben. Ausb. 7.3 g (56%).

Hellgelbe, leichtbewegliche Flüssigkeit, Schmp. —67°, Sdp.₇₁₅ 80.5°. Zers. unter Metallabscheidung im abgeschmolzenen Röhrchen ab 160°.

$\text{HCo}(\text{PF}_3)_3\text{CO}$ (351.9) Ber. Co 16.75 F 48.69 P 26.41
Gef. Co 16.6 F 48.8 P 27.0 Mol.-Gew. 364 (kryoskop. in Benzol)

320.2 mg $\text{HCo}(\text{PF}_3)_3\text{CO}$ wurden in Pyridin mit Jod zersetzt und CO volumetrisch bestimmt: 20.6 ccm (red.) (ber. 20.4 ccm).

Leitfähigkeit bei 20° und 3000 Hz:

in Aceton: $V = 546 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$, $\mu = 32.5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$

in Äther: $V = 130 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$, $\mu = 0.1 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$.

Kalium-tris(trifluorphosphin)-carbonyl-kobaltat(—I): In einem Schlenk-Rohr werden 3—4 g $\text{HCo}(\text{PF}_3)_3\text{CO}$ in 80 ccm absol. Diäthyläther mit einem Überschuß von ca. 1-proz. *Kaliumamalgam* versetzt und bei Raumtemperatur 3 Stdn. geschüttelt. Die farblose Lösung wird vom Quecksilber dekantiert, filtriert (G 4), i. Wasserstrahlvak. zur Trockne gebracht. Nach Trocknen der farblosen Kristalle i. Hochvak. bei 50° Ausb. quantitativ. Zers.-P. 205°.

Die Verbindung ist in polaren Solventien wie Wasser, THF, Aceton sowie Äther gut löslich, unlöslich jedoch in Petroläther und Benzol.

$K[Co(PF_3)_3CO]$ (390.0) Ber. Co 15.12 C 3.08 F 43.85 K 10.00
Gef. Co 14.8 C 2.93 F 44.6 K 9.1

Leitfähigkeit bei 20° und 3000 Hz:

in Aceton: $V = 282 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$, $\mu = 35.5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$

in Äther: $V = 175 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$, $\mu = < 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$.

Umsetzung von $K[Co(PF_3)_3CO]$ mit Säuren: Eine konzentrierte wässr. Lösung von $K[Co(PF_3)_3CO]$ wird i. Vak. und bei Raumtemperatur allmählich mit einem Überschuß an 2n H_2SO_4 bzw. sirupöser H_3PO_4 versetzt, das in Freiheit gesetzte und nur wenig wasserlösliche *Hydrid* über mit P_2O_5 beschickte Absorptionsrohre abgezogen und in Kühlfallen bei -80° ausgefroren. Ausb. quantitativ.

DCo(PF₃)₃CO erhält man durch Ansäuern eines Überschusses an sorgfältig getrocknetem $K[Co(PF_3)_3CO]$ mit 10-proz. *DCI* in D_2O . Das Deuterid wird i. Vak. abgezogen, mit P_2O_5 getrocknet und eventuell über Mangandioxid unter Rückfluß erhitzt.

Magnetische Messungen

Zum Messen¹⁷⁾ nach der Zylindermethode von *L. G. Gouy* diente eine verbesserte Apparatur¹⁸⁾. Die Fehlergrenzen in der Tabelle beziehen sich lediglich auf die eigentlichen Meßfehler.

	$T [^{\circ}\text{K}]$	$\chi_g \cdot 10^6 [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6 [\text{cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}]$
$HCo(PF_3)_3CO$			
	291	-0.422 \pm 9%	-149
	195	-0.399 \pm 9%	-140
	77	-0.498 \pm 16%	-175
$K[Co(PF_3)_3CO]$			
	293	-0.408 \pm 10%	-159
	195	-0.251 \pm 12%	-98
	77	-0.027 \pm 20%	-10

¹⁷⁾ Für die Durchführung der Messungen danken wir Herrn Dr. *M. Höfler*.

¹⁸⁾ *W. Hieber und J. G. Floss, Z. anorg. allg. Chem. 291, 314 (1957).*

[148/65]