

- [2] F. Lengfeld u. J. Stieglitz, *Amer. chem. J.* 16, 70 (1894).
 [3] A. Werner, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 26, 1565 (1893).
 [4] E. Kühle, B. Anders u. G. Zumach, *Angew. Chem.* 79, 663 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 649 (1967).
 [5] H. W. Roesky u. A. Hoff, *Chem. Ber.* 101, 162 (1968).

Hydridophosphintris(trifluorosphphin)kobalt(1)

Von J. M. Campbell und F. G. A. Stone^[*]

Übergangsmetall-Komplexe mit PH_3 als einzähnigem Liganden sind erst seit kurzem bekannt^[1,2]. Uns gelang nun die Synthese von $\text{HCo}(\text{PF}_3)_3\text{PH}_3$ (1), des ersten Hydridophosphinmetall- bzw. Phosphintrifluorosphphinmetall-Komplexes.

(1) ist eine hellgelbe, sublimierbare, bei Raumtemperatur feste Verbindung ($T_p = 25^\circ\text{C}$), die entsteht, wenn Gemische aus $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ ^[3] und PH_3 (Molverhältnis $\approx 1:2$) während ca. 1 Std. der UV-Strahlung einer Quecksilber-Lampe oder längere Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt werden. Die Trennung von PF_3 und dem nicht umgesetzten Anteil der Ausgangsstoffe ist durch Fraktionierung im Hochvakuum (10^{-6} Torr) möglich, wobei (1) bei -46°C , $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ dagegen bei -64°C kondensiert. Zur weiteren Reinigung wurde eine Tieftemperatur-Kolonne verwendet (Ausbeuten bis 20%). Im Massenspektrum von (1) erscheinen neben dem Molekülion ($m/e = 358$) als wichtigste Fragmente $\text{HCo}(\text{PF}_3)_2\text{PH}_3^+$, $\text{HCo}(\text{PF}_3)_2\text{PH}_2^+$, $\text{HCo}(\text{PF}_3)_2\text{PH}^+$, $\text{HCo}(\text{PF}_3)(\text{PF}_2)\text{PH}_3^+$, $\text{HCo}(\text{PF}_3)(\text{PF}_2)\text{PH}_2^+$, usw.

Das IR-Spektrum (Gasphase) zeigt ν_{max} bei 2369 (ν_{PH}), 1967 (ν_{CoH}), 1049 (δ_{PH}) sowie 925, 885 und 851 cm^{-1} (PF -Schwingungen).

Im ^1H -NMR-Spektrum (flüssig; Standard:TMS, intern) treten ein Doppelquartett bei $\tau = 6,12$ (Int. 3, PH_3) mit $J_{\text{P-H}} = 352\text{ Hz}$ und $J_{\text{F-P-H}} = 17,6\text{ Hz}$ und ein breites Signal bei $\tau = 24,4$ (Int. 1, CoH) auf. Dies spricht dafür, daß das H-Atom und die PH_3 -Gruppe in *trans*-Stellung angeordnet sind, während die drei PF_3 -Liganden die äquatorialen Positionen der trigonalen Bipyramide besetzen. Das ^{19}F -NMR-Spektrum (flüssig) besteht aus zwei Multipletts (Abstand 1117 Hz), die bei +9,8 ppm (CCl_3F) zentriert sind.

Der Komplex (1) bildet sich auch bei der Umsetzung von $\text{HCo}(\text{PF}_3)_3\text{CO}$ mit PH_3 ; daraus geht hervor, daß CO leichter als PF_3 durch PH_3 substituiert wird.

Eingegangen am 14. Oktober 1968 [Z 918]

[*] Dr. J. M. Campbell und Prof. Dr. F. G. A. Stone
 Department of Inorganic Chemistry
 The University
 Bristol 8 (England)

[1] E. O. Fischer, E. Louis u. R. J. J. Schneider, *Angew. Chem.* 80, 122 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 136 (1968).

[2] F. Klanberg u. E. L. Muetterties, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 3296 (1968).

[3] Th. Kruck, W. Lang u. A. Engelmann, *Angew. Chem.* 77, 132 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 148 (1965).

Kristallstruktur von Zirkonium(IV)-chlorid: Ein neuer AB_4 -Strukturtyp

Von B. Krebs^[*]

Nach Hansen^[1] soll ZrCl_4 (1) analog zum festen TiCl_4 dem kubischen SnJ_4 - (Molekülstruktur)-Typ mit tetraedrischer Koordination des Zr angehören. Diese Angabe kann jedoch nicht richtig sein, da die physikalischen Eigenschaften^[2] und das von Weidlein, Müller und Dehnicke^[3] untersuchte Schwingungsspektrum eine Molekülstruktur ausschließen. Deshalb haben wir an ZrCl_4 -Einkristallen (flache Nadeln durch langsame Sublimation bei etwa 300°C im geschlosse-

nen System) eine vollständige Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

(1) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ (C_{2h}^2) mit $a = 6,361 \pm 0,004$, $b = 7,407 \pm 0,004$, $c = 6,256 \pm 0,004\text{ Å}$, $\beta = 109,30 \pm 0,04^\circ$, $V = 278,2\text{ Å}^3$. $Z = 2$; $d_{\text{r0}} = 2,782$, $d_{\text{py}} = 2,80\text{ g/cm}^3$. 614 unabhängige Reflexe wurden mit einem automatischen Hilger-Watts-Vierkreisdiffraktometer gemessen ($\omega/2\theta$ -Abtastung, Zr-gefilterte $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung, Szintillationszähler). Die Struktur wurde durch Interpretation der dreidimensionalen Pattersonsynthese bestimmt. Die Kleinste-Quadrate-Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren konvergierte zu einem R_1 -Faktor von 4,9%. Die Atomparameter sind: Zr: 0; 0,1641; 0,25; Cl(1): 0,2263; 0,1076; -0,0022; Cl(2): 0,2552; 0,6371; -0,0205.

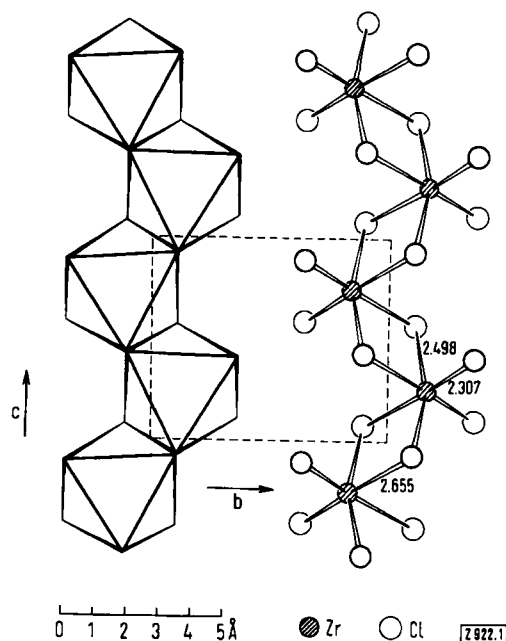


Abb. 1. Kristallstruktur von ZrCl_4 . Projektion einer Oktaederkette senkrecht auf die bc -Ebene.

Die Struktur von (1) (Abb. 1) ist ein bisher unbekannter AB_4 -Typ: ZrCl_6 -Oktaeder sind über zwei Kanten zu Zickzack-Ketten verknüpft; die mit Nachbarn gemeinsamen Kanten eines Oktaeders befinden sich jedoch nicht in *trans*-Stellung wie z. B. in NbJ_4 ^[4]. Aus der Kettenstruktur geht die beträchtliche makroskopische Spaltbarkeit parallel (100) und (010) der nach c nadelförmigen Kristalle hervor. Die ZrCl_6 -Oktaeder sind stark verzerrt: Neben den je zwei endständigen Bindungsabständen (2,307 Å) werden je zwei verschiedenen lange Zr-Cl-Brückenbindungen (2,498 und 2,655 Å) beobachtet (Standardfehler $\pm 0,003\text{ Å}$). Die Brückenbindungen, für die entsprechend der Elektronegativitätsdifferenz (ebenso wie für die endständigen Bindungen) ein heteropolarer Bindungsanteil von etwa 50% angenommen werden muß, sind damit erwartungsgemäß schwach. Die endständigen Bindungslängen sind vergleichbar denen des tetraedrischen ZrCl_4 -Moleküls in der Gasphase (2,32 Å^[5]). Die kürzesten Zr-Zr-Abstände von 3,962 Å zwischen benachbarten Oktaedern schließen Metall-Metall-Bindungsanteile aus.

Die Atomanordnung kann als relativ wenig gestörte kubisch-dichteste Kugelpackung von Cl-Atomen beschrieben werden, in der ein Viertel der Oktaederlücken geordnet mit Zr-Atomen besetzt ist. Die jeweils zwölf Cl-Nachbarn jedes Cl-Atoms sind 3,30 (Brücken-Oktaederkanten) bis 3,93 Å entfernt.

Diese Kettenstruktur stellt einen Übergang von den mehr kovalent gebundenen Molekülstrukturen von TiCl_4 und $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ zu stärker polaren Gittern entsprechender Verbindungen des Sc, Y und der Seltenen Erden dar: Die Oktaederketten von (1) können als Ausschnitte aus den Schichten des YCl_3 -Gitters (AlCl_3 -Typ)^[6] angesehen werden, während