

UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT VON METALL- π -KOMPLEXEN

XV*. NEUARTIGE MEHRKERNKOMPLEXE DES KOBALTS: SYNTHESE UND STRUKTUR VON $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_3[\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]_6$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$)

V. HARDER, E. DUBLER und H. WERNER**

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich (Schweiz)

(Eingegangen den 13. November 1973)

Summary

The trinuclear cobalt complexes $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_3[\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]_6$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) can be prepared from $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ and $\text{P}(\text{OR})_3$ (via $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OR})_3]_2$ as intermediates) and also from $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ and $\text{HP}(\text{O})(\text{OR})_2$. The extraordinarily stable compounds are paramagnetic, showing magnetic moments similar to those of high-spin Co^{II} complexes. $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_3[\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2]_6$ crystallises in the space group $P2_1/c$ with $a = 11.787(5)$, $b = 12.519(6)$, $c = 13.646(6)$ Å, $\beta = 111^\circ 38'(1)$ and $Z = 2$. The structure was solved by standard heavy-atom methods and refined by least-square procedures to a conventional R factor of 0.09. The three cobalt atoms are arranged linearly. Two of them, $\text{Co}(2)$ and $\text{Co}(2')$, are equivalent and coordinated to a π -cyclopentadienyl ring and the three phosphorus atoms of three phosphonate groups. The third cobalt atom, $\text{Co}(1)$, lies at a centre of symmetry and is octahedrally surrounded by the six oxygen atoms of the $\text{P}=\text{O}$ phosphonate linkages. All of the phosphonate groups are thus acting as bridging ligands. The spectra (IR, mass, ESCA) of the new complexes are briefly discussed.

Zusammenfassung

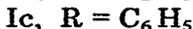
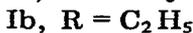
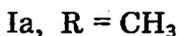
Die dreikernigen Kobaltkomplexe $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_3[\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]_6$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) können ausgehend von $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{P}(\text{OR})_3$ (über die Zwischenstufe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OR})_3]_2$) oder auch aus $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{HP}(\text{O})(\text{OR})_2$ dargestellt werden. Die ausserordentlich stabilen Verbindungen sind paramagnetisch und zeigen magnetische Momente, die denen anderer high-spin Co^{II} -Komplexe sehr ähnlich sind. $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_3[\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2]_6$ kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 11.787(5)$, $b = 12.519(6)$, $c = 13.646(6)$ Å, $\beta = 111^\circ 38'(1)$ und $Z = 2$. Die Struktur wurde mit Hilfe der Schweratommethode bestimmt und die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate bis zu einem Zuverlässig-

* Für XIV. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Autor für Korrespondenz.

keitsindex R von 0.09 durchgeführt. Die 3 Kobaltatome sind linear angeordnet. Zwei von ihnen, Co(2) und Co(2'), sind äquivalent und jeweils mit einem π -Cyclopentadienylring und den 3 Phosphoratomen von 3 Phosphonatgruppen koordiniert. Das dritte Kobaltatom, Co(1), liegt in einem Symmetriezentrum und ist oktaedrisch von den 6 Sauerstoffatomen der P=O-Phosphonatbindungen umgeben. Alle Phosphonatgruppen üben somit eine Brückenfunktion aus. Die Spektren (IR, MS, ESCA) der neuen Komplexe werden kurz diskutiert.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Ringligandenverdrängungsreaktionen von $C_n H_n$ -Metallkomplexen [2] hatten wir kürzlich über die Darstellung der Monocyclopentadienyl-kobalt-Verbindungen Ia–Ic berichtet [3]. Sie sind gemäss Gl.1 in Ausbeuten von 50–70% zugänglich.



Bei den Umsetzungen mit Trimethyl- und Triäthylphosphit beobachteten wir neben der Bildung von Ia und Ib das Auftreten gelb-orangefarbener Kristalle, die sich im Gegensatz zu Ia und Ib als sehr luftbeständig erwiesen. Ihre Ausbeute war wesentlich von den Reaktionsbedingungen abhängig: während sie bei Verwendung von Dioxan als Solvens (wie für die Darstellung von Ia–Ic üblich) nur einige Prozente betrug, konnte sie durch Erhitzen der Reaktionspartner im Bombenrohr bei 150° bis auf ~ 50% erhöht werden.

Elementaranalysen und Massenspektren bewiesen für die neuen Verbindungen die zunächst nicht erwartete Zusammensetzung $(\text{C}_5 \text{H}_5)_2 \text{Co}_3 [\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]_6$ (IIa, $R = \text{CH}_3$; IIb, $R = \text{C}_2 \text{H}_5$). IIa bzw. IIb entstehen auch durch Erhitzen von Ia bzw. Ib auf ~ 130° im Hochvakuum; dies weist darauf hin, dass die einkernigen Monocyclopentadienylkobalt-Komplexe bei der direkten Synthese von IIa und IIb aus $\text{Co}(\text{C}_5 \text{H}_5)_2$ und $\text{P}(\text{OR})_3$ wahrscheinlich Zwischenverbindungen sind. Die Darstellung von IIb gelingt ausserdem aus $\text{Co}(\text{C}_5 \text{H}_5)_2$ und Diäthylphosphit $\text{HP}(\text{O})(\text{OC}_2 \text{H}_5)_2$ bei ~ 200° ohne weiteres Solvens.

Die Eigenschaften der neuartigen Mehrkernkomplexe sind, verglichen mit denen anderer neutraler Cyclopentadienylkobalt-Verbindungen, in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert. IIa und IIb sind nicht nur luftbeständig (eine Probe von IIb zeigte auch nach 6-monatigem Liegen an Luft und Licht keine Anzeichen von Zersetzung) sondern auch thermisch ausserordentlich stabil: eine beginnende Zersetzung ist erst oberhalb 350° nachweisbar. Trotz des sehr hohen Molekulargewichtes (IIa, 961; IIb, 1129) sind IIa und IIb merklich flüchtig; sie können durch Sublimation bei 250–280° im Hochvakuum analysenrein erhalten werden. Wie die Flüchtigkeit spricht auch das Lösungsverhalten gegen einen möglichen ionischen Aufbau der neuen Verbindungen: sie sind in chlorierten organischen Lösungsmitteln gut, in aromatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen mässig löslich. Für die Züchtung von Einkristallen hat sich sowohl Methylcyclohexan als auch ein Gemisch von Methylchlorid/Hexan bewährt.

Ia und Ib sind in Wasser unlöslich, lösen sich jedoch unzersetzt in mässig konzentrierter Schwefelsäure. Nach Zugabe von OH^- zu diesen gelben Lösungen können die Ausgangsverbindungen zurückerhalten werden. Mit $\text{NH}_4[\text{PF}_6]$ gelingt es, aus der Lösung von Ib in H_2SO_4 hellgelbe Kristalle zu fällen; nach vorerst nur orientierenden Untersuchungen könnte es sich dabei formal um ein 1/1-Addukt Ib- HPF_6 handeln. Die Umsetzung von Ib mit verdünnter Salzsäure oder gasförmigem HCl in Methylenchlorid führt bereitwillig zur Bildung von $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ und einem Neutralkomplex, dem laut NMR-Spektrum möglicherweise die Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_2[\text{P}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]$ zukommt.

Ia und Ib sind paramagnetisch; das magnetische Moment (bestimmt sowohl nach der NMR-Methode [4] als auch mit Hilfe der Guy'schen Waage) beträgt $\mu = 5.2$ B.M. Die Molsuszeptibilität χ_M von Ia wurde bei 76.8, 195 und 298 K gemessen und dabei Übereinstimmung mit dem Curie'schen Gesetz gefunden.

Kristallstrukturdaten von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_3[\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2]_6$ (IIa)

Ia kristallisiert in leuchtend orangegelben Quadern. Die mit Kleinstquadrat-Methoden verfeinerten Dimensionen der Elementarzelle aus Einkristall-Diffraktometermessungen ergeben sich zu $a = 11.787(5)$, $b = 12.519(6)$, $c = 13.646(6)$ Å, $\beta = 111^\circ 38'(1)$, Raumgruppe $P2_1/c$. Die nach der Schwebemethode ermittelte Dichte d_{exp} von 1.691 g/cm^3 stimmt sehr gut mit der berechneten röntgenographischen Dichte von 1.705 g/cm^3 überein (2 Formeleinheiten in der Elementarzelle).

Mit Hilfe der Schweratommethode konnte die Kristallstruktur von Ia bestimmt werden. Die Verfeinerung mit Hilfe von aufeinanderfolgenden Differenz-Fourierrechnungen und nach der Methode der kleinsten Quadrate wurde bis zu einem Zuverlässigkeitsindex R von 0.09 durchgeführt*. Die Figur 1 zeigt schematisch den strukturellen Aufbau des Dreikernkomplexes.

Als wichtigstes Merkmal der Struktur ist festzuhalten, dass alle 6 Dimethylphosphonatgruppen in gleicher Weise gebunden sind und jeweils 3 von ihnen als Brückenliganden zwischen dem zentralen Kobaltatom $\text{Co}(1)$ und einem der beiden äusseren Kobaltatome $\text{Co}(2)$ und $\text{Co}(2')$ fungieren. $\text{Co}(1)$ liegt in einem Symmetriezentrum; es ist von 6 Sauerstoffatomen (und zwar von den $\text{P}=\text{O}$ -Atomen der Phosphonatgruppen) umgeben, die in praktisch idealer Weise die Ecken eines Oktaeders besetzen. Die Kobaltatome $\text{Co}(2)$ und $\text{Co}(2')$ sind von je einem π -gebundenen Cyclopentadienylring und den 3 Phosphoratomen von 3 Phosphonatgruppen koordiniert, wobei die PCoP -Winkel dem Wert von 90° sehr nahe kommen. Dieses Ergebnis kann so interpretiert werden, dass sich nicht nur $\text{Co}(1)$ sondern auch die beiden anderen Kobaltatome $\text{Co}(2)$ und $\text{Co}(2')$ in einer quasi-oktaedrischen Umgebung befinden, d.h. dass die Cyclopentadienylringe als formal dreizählige Liganden betrachtet werden können. Entsprechende 90° -Winkel (in diesem Fall: CMC) findet man z.B. auch in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ [6], was insofern plausibel erscheint, als es sich bei Komplexen des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnL}_3$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoL}_3^+$ (L = neutrale Lewis-Base) um isoelektronische Teilchen handelt. Die ermittelten Abstände und Winkel in den Phosphonatgruppen und Cyclopentadienylringen, die das innere $\text{Co}_3[\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2]_6$ -Fragment sandwichartig umgeben, stimmen gut mit Erfahrungswerten überein [5].

* Nähere Einzelheiten über die Kristallstrukturbestimmung, insbesondere über beobachtete interessante Umordnungserscheinungen in den Cyclopentadienylringen und den Phosphonatgruppen, sollen an anderer Stelle beschrieben werden [5].

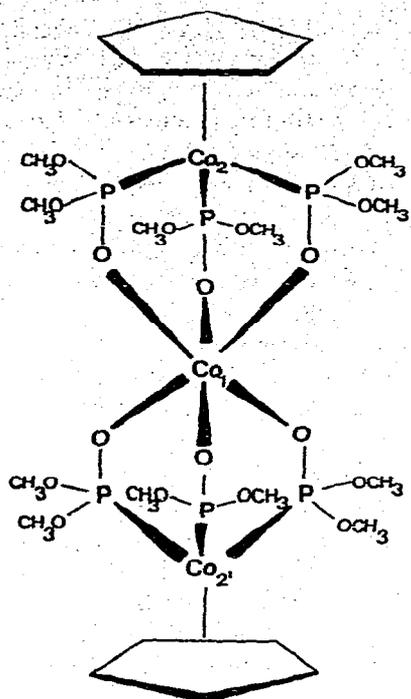


Fig. 1. Schematische Darstellung der Struktur von IIa.

Interpretation der physikalischen Eigenschaften von IIa und IIb

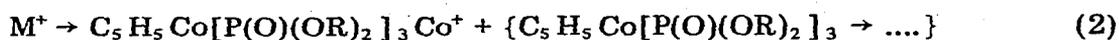
Unter Zugrundelegung der in Fig. 1 gezeigten Struktur von IIa lassen sich eine Reihe physikalischer Messergebnisse, die von den Mehrkernkomplexen IIa und IIb erhalten wurden, sinnvoll interpretieren.

1. *Magnetisches Moment.* Sieht man die Cyclopentadienyl- und die Phosphonat-Gruppen als jeweils einfach negativ geladene, anionische Liganden an, so erscheint es plausibel, dem zentralen Kobaltatom Co(1) formal die Oxydationszahl +2, den beiden äusseren Kobaltatomen Co(2) und Co(2') dagegen formal die Oxydationszahl +3 zuzuordnen. Während danach Co(2) und Co(2') als d^6 -Systeme in dem starken Ligandenfeld des Cyclopentadienylringes und der P -gebundenen Phosphonatliganden im low-spin-Zustand (mit resultierendem Diamagnetismus) vorliegen sollten, ist für das zentrale Co(1) (d^7 -System) in dem schwachen Ligandenfeld der 6 Sauerstoffatome ein magnetisch normales Verhalten (high-spin-Zustand) zu erwarten. Dies steht mit dem gefundenen Paramagnetismus von IIa und IIb in Einklang. Das magnetische Moment von 5.2 B.M. entspricht recht genau demjenigen anderer, magnetisch normaler, oktaedrischer Co^{II} -Komplexe [7].

2. *IR-Spektren.* Die IR-Spektren von IIa und IIb sind ausserordentlich linienreich und weisen, wie erwartet, grosse Aehnlichkeit zu den Spektren der Phosphit-Komplexe Ia und Ib auf. Ein charakteristischer Unterschied besteht jedoch in dem Auftreten einer intensiven Bande bei 1130 cm^{-1} in den Spektren von IIa und IIb, die der $P=O$ -Valenzschwingung der Phosphonatgruppen zuzu-

ordnen ist. In den Spektren der Nickelphosphonat-Komplexe $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3][\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]$ wird eine Bande in ganz ähnlicher Lage (für $\text{R} = \text{CH}_3$ bei 1150 , für $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ bei 1121 cm^{-1}) beobachtet [8]. Die Erniedrigung der $\text{P}=\text{O}$ -Schwingung um ca. $130\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ gegenüber dem entsprechenden Phosphonsäureester $\text{HP}(\text{O})(\text{OR})_2$ stimmt mit der Koordination des $\text{P}=\text{O}$ -Sauerstoffatoms in IIa und IIb an das zentrale Kobaltatom Co^{II} überein.

3. *Massenspektren.* Wie die Angabe der wichtigsten Bruchstückionen im Anschluss an die Darstellungsvorschriften von IIa und IIb zeigt, finden unter den Bedingungen des massenspektrometrischen Zerfalls offensichtlich mehrere, nur schwer analysierbare Fragmentierungsprozesse statt. Der wohl wichtigste, in vollem Einklang mit der Struktur von IIa stehende, besteht in der Spaltung des Molekülions in quasi 2 Hälften (Gl.2), wobei das zentrale Kobaltatom bei dem positiv geladenen Bruchstück verbleibt.



IIa, $m/e = 510$

IIb, $m/e = 594$

Sowohl in dem Massenspektrum von IIa als auch in dem von IIb tritt als intensivstes Bruchstück das Ion $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}_3[\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]_3(\text{OR})^+$ auf (IIa, $m/e = 665$; IIb, $m/e = 763$), über dessen Bildungsmechanismus und Struktur jedoch keine genauen Aussagen gemacht werden können.

4. *ESCA-Messungen.* Von den Werten, die für die Bindungsenergie der inneren Elektronen des Kobalts in dem Komplex IIa bestimmt wurden [$\text{Co}(2p_{1/2})$, 797.7 eV ; $\text{Co}(2p_{3/2})$; 781.9 eV ; $\text{Co}(3s)$, 106.1 eV], interessiert vor allem derjenige für die $3s$ -Elektronen. Das Signal ist in 2 Maxima bei 104.4 und 107.7 eV gespalten, was auf eine vorwiegend "ionische Umgebung" des Metalls hinweist. Wie die Strukturdaten und die magnetischen Messungen gezeigt haben, trifft dies tatsächlich für das zentrale Kobaltatom zu, dessen CoO_6 -Koordination offensichtlich derjenigen in anderen Kobalt-Sauerstoff-Verbindungen entspricht. Die $\text{P}(2p)$ -Bindungsenergie beträgt 134.8 eV , was mit dem Vorliegen von Phosphor(V) übereinstimmt.

Experimentelles

Die präparativen Arbeiten wurden unter Stickstoff und in stickstoffgesättigten, über CaH_2 getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Für die Aufnahme der IR-Spektren diente ein Gerät Beckman IR-12, für die der Massenspektren ein Gerät Atlas CH4, mit Elektronenstoss-Ionenquelle TO4. Die ESCA-Messungen wurden mit einem AEI ES-2000 Spektrometer, unter Verwendung von Aluminium K_α -Strahlung, durchgeführt.

Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_3[\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2]_6$ (IIa)

In ein dickwandiges Bombenrohr aus Pyrexglas (Wandstärke ca. 4 mm) werden 1.02 g (5.4 mMol) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und 5.32 g (42.9 mMol) Trimethylphosphit eingefüllt. Das Rohr wird auf -195° gekühlt und am Hochvakuum entgast. Der Vorgang wird, nach zwischenzeitlichem Erwärmen auf Raumtemperatur, mindestens dreimal wiederholt. Das Rohr wird schliesslich bei -195° abgeschmol-

zen und danach während 3 Tagen in einem Drehofen auf 140–150° erhitzt. An der Wandung beginnen sich teilweise schon während der Reaktion Kristalle von IIa abzuscheiden. Nach Herausnehmen aus dem Ofen wird das Rohr wieder auf –195° gekühlt und vorsichtig (!!!) geöffnet. Der Inhalt des Rohres wird mit Pentan auf eine G3-Fritte gespült und der Filtrerrückstand mehrmals mit Pentan gewaschen. Die Reinigung der orangegelben Kristalle erfolgt durch Sublimation im Hochvakuum bei 250–280°. Ausbeute 0.9 g (52% d.Th. bezogen auf eingesetztes $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$). (Gef.: C, 27.73; H, 4.87; Co, 18.42; P, 18.42%, Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 944. $\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{Co}_3\text{O}_{18}\text{P}_6$ ber.: C, 27.49; H, 4.82; Co, 18.39; P, 19.34%; Mol.-Gew., 961.24).

IR (cm^{-1}) in KBr, ab 350 cm^{-1} in Nujol: 3130 w, 2985 m, 2950 s, 2900 m, 2845 m, 1468 m, 1428 m, 1178 s, 1130 s, 1045 ss, 1018 ss, 932 w, 838 s, 758 s, 725 s, 615 m, 595 ss, 480 m, 420 m, 330 s, 269 m, 245 m.

MS (50 eV), m/e (rel. Intensität): 975 (4), 961 (13), 930 (4), 773 (9.6), 759 (29), 743 (11.3), 728 (4), 709 (29), 679 (27.2), 665 (100), 631 (49.5), 600 (9.1), 545 (10), 522 (12.5), 510 (70.4), 491 (12.5), 402 (24.4), 370 (12.5), 324 (29.6), 292 (18.3), 270 (14.2), 232 (18.7), 202 (14.8), 189 (26.1), 168 (8.5), 155 (17.0), 138 (15.9), 124 (29.5), 109 (13.1).

Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_3[\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_6$ (IIb)

(a) Analog zu der Darstellung von IIa, aus $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und Triäthylphosphit. Ausbeute: 30–40%.

(b) In ein 50-ml-Kölbchen, ausgestattet mit Stickstoffansatz und Rückflusskühler, gibt man 5 g (26.5 mMol) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und 8 ml (60 mMol) Diäthylphosphit. Der Kolbeninhalt wird unter gutem Rühren während 30 Std. am Rückfluss erhitzt (Badtemperatur ca. 210°) und anschliessend überschüssiges Phosphit abdestilliert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur verbleibt ein gelbbrauner Rückstand, der auf eine Extraktionsfritte gegeben und mit CH_2Cl_2 extrahiert wird. Die vereinigten Extrakte werden vom Lösungsmittel befreit und danach in ein Sublimationsrohr überführt. Nach Erhitzen auf $\sim 250^\circ$ und 10^{-4} mm kondensieren am Kühlfinger orangegelbe Kristalle, die zur weiteren Reinigung noch einmal sublimiert werden. Ein farbloses Oel, das sich während der Sublimation an der Wand niederschlägt, wird mit einem Wattebausch entfernt. Ausbeute von IIb: 1.96 g (20% d.Th. bezogen auf eingesetztes $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$). (Gef.: C, 36.14; H, 6.16; Co, 15.50; P, 15.54%; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 1151. $\text{C}_{34}\text{H}_{70}\text{Co}_3\text{O}_{18}\text{P}_6$ ber.: C, 36.15; H, 6.25; Co, 15.65; P, 16.45%; Mol.-Gew. 1129.58).

IR (cm^{-1}) in KBr, ab 350 cm^{-1} in Nujol: 3120 w, 2935 ss, 2925 s, 2898 m, 2860 m, 1478 m, 1460 m, 1442 s, 1436 m, 1387 s, 1360 m, 1300 m, 1162 s, 1130 ss, 1095 s, 1040 ss, 975 ss, 925 ss, 835 s, 765 s, 720 s, 615 s, 595 ss, 500 m, 445 w, 330 w, 275 w.

MS (50 eV), m/e (rel. Intensität): 1144 (9.4), 1129 (68.8), 1094 (12.5), 1084 (12.5), 892 (15.6), 871 (70.3), 835 (69.1), 800 (31.2), 763 (100), 743 (68.8), 728 (23.4), 708 (18.7), 594 (89.0), 539 (23.4), 450 (18.7), 427 (12.5), 366 (18.7), 322 (26.6), 320 (18.7), 312 (17.2), 262 (14.1), 260 (14.5), 217 (21.8), 189 (34.4), 169 (12.5), 124 (23.4).

Strukturbestimmung von Ila

Einkristall-Reflexintensitätsmessungen: Auf einem computergesteuerten Picker-FACS-I Vierkreis-Diffraktometer wurden 1228 Reflexe (davon 1006 beobachtet) unter folgenden Bedingungen vermessen: Mo- K_{α} -Strahlung, θ - 2θ -Abtastung mit $1^{\circ}/\text{Min.}$, je 40 Sek. Untergrundmessungen auf beiden Seiten des Peaks, Angleichung der Reflexintensitäten an zwei in kurzen Intervallen wiederholt vermessene Standardreflexe.

Die Bestimmung der Kristallstruktur wurde nach den üblichen Rechenmethoden unter Einschluss von Absorptionskorrekturen ($\mu = 17.0 \text{ cm}^{-1}$) durchgeführt. Sämtliche kristallographischen Berechnungen erfolgten mit Hilfe des Programmsystems XRAY [9], welches weiterentwickelt und für den Gebrauch auf einer CDC 6400/6500 Rechenanlage modifiziert wurde [10]. Für die Strukturfaktorrechnungen wurden die Atomformfaktoren für Co^{2+} , P^0 , C^0 , O^{-1} (für $\text{P}=\text{O}$ -Sauerstoffatome) und O^0 (für alle übrigen Sauerstoffatome) verwendet.

Dank

Herrn Doz. Dr. J. Müller, Technische Universität München, danken wir sehr herzlich für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dr. J.A. Connor und Miss L.M.R. Derrick, University of Manchester, für die Durchführung der ESCA-Messungen. Frau Monika Mahrer sind wir für geschickte experimentelle Mitarbeit, Herrn Dipl. Chem. U. Flückiger für die Bestimmung der Elementarzelle von Ila zu Dank verbunden. Der Schweizerische Nationalfonds unterstützte in grosszügiger Weise die vorliegenden Untersuchungen.

Literatur

- 1 J. Clemens und H. Werner, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.
- 2 H. Werner, *Fortsch. Chem. Forsch.*, 25 (1972) 141.
- 3 V. Harder, J. Müller und H. Werner, *Helv. Chim. Acta*, 54 (1971) 1.
- 4 H.P. Fritz und K.E. Schwarzhan, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 208.
- 5 E. Dubler, Publikation in Vorbereitung.
- 6 A.F. Berndt und R.E. Marsh, *Acta Cryst.*, 16 (1963) 118.
- 7 F.A. Cotton und G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3. Edit., Interscience Publ., New York, 1972, S. 882.
- 8 V. Harder und H. Werner, *Helv. Chim. Acta*, 56 (1973) 1620.
- 9 J.M. Stewart, F.A. Kundell und J.C. Baldwin, *Program System XRAY*, Computer Science Center, Univ. of Maryland, 1970.
- 10 D. Schwarzenbach, unveröffentlichte Ergebnisse.