

SIEGFRIED HERZOG und KLAUS-CHRISTIAN RENNER

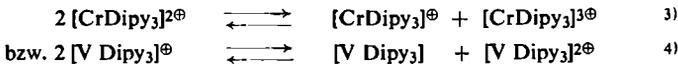
Über die Einwirkung von Dipyridyl-(2.2') auf Chrom(II)-acetat und die Darstellung des Tris-dipyridyl-(2.2')-chrom(0) [CrDipy₃]

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Jena

(Eingegangen am 10. Dezember 1958)

Die Umsetzung von Chrom(II)-acetat-hydrat mit Dipyridyl-(2.2') kann in wäßriger Suspension bei Einhaltung des Cr/Dipyridyl-Verhältnisses 1:1.5 durch eine Disproportionierungsreaktion direkt zu dem kürzlich erstmals isolierten Elementkomplex [CrDipy₃]^{1,2)} führen.

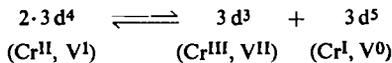
Unsere Untersuchungen an Dipyridylkomplexen des Chroms und des Vanadins vom Typ [MeDipy₃]ⁿ zeigten, daß der Cr^{II}- und der V^I-Komplex in besonderem Maße zur reversiblen Disproportionierung gemäß



befähigt sind. Auch der bei dieser Gelegenheit erstmalig hergestellte 1.10-Phenanthrolin-Komplex des Chroms [CrPhen₃]^{2\oplus}, der wie die Dipyridylkomplexe dem 3d²4s⁴p³-Durchdringungstyp angehört, disproportioniert ganz analog⁵⁾:



Da die Zentralatome in den betreffenden Oxydationsstufen 3, 4 bzw. 5 Elektronen des 3d-Niveaus beisteuern, lenkt die Formulierung



die Aufmerksamkeit auf eine besondere Disproportionierungstendenz der im Grundzustand der Atome umgangenen 3d⁴-Besetzung, und wir fragten uns, ob etwa auch andere Durchdringungskomplexe des zweiwertigen Chroms zu solchen Disproportionierungsreaktionen fähig seien. Interessant erschien uns vor allem das Chrom(II)-acetat im Hinblick auf seine für ein Acetat sehr geringe Löslichkeit, seine für ein Chrom(II)-Salz bemerkenswerte rote Farbe und seinen besonders niedrigen Paramagnetismus⁶⁾, der nach J. N. NIEKERK und F. R. L. SCHOENING⁷⁾ auf eine durch die besondere Natur des Chrom(II)-acetates als Zweikernkomplex ermöglichte direkte Chrom-Chrom-Wechselwirkung zurückgeführt werden muß.

1) S. HERZOG, K.-CHR. RENNER und W. SCHÖN, Z. Naturforsch. **12b**, 809 [1957].

2) S. HERZOG und W. SCHÖN, Z. anorg. allg. Chem. **297**, 323 [1958].

3) F. HEIN und S. HERZOG, Z. anorg. allg. Chem. **267**, 337 [1952].

4) S. HERZOG, Z. anorg. allg. Chem. **294**, 155 [1958].

5) S. HERZOG, Chem. Techn. **8**, 544 [1956].

6) W. R. KING jr. und C. S. GARNER, J. chem. Physics **18**, 689 [1950].

7) Acta crystallogr. [Copenhagen] **6**, 501 [1953].

Als wir in Wasser suspendiertes Chrom(II)-acetat mit einer alkoholischen Dipyridyl-Lösung vereinigten, beobachteten wir nicht sofort die zu erwartende violettrote Farbe des Tris-dipyridyl-Chrom(II)-Komplexions, $[\text{CrDipy}_3]^{2\oplus}$, sondern im ersten Augenblick die tief tintenblaue Farbe des entsprechenden komplexen Chrom(I)-Ions $[\text{CrDipy}_3]^\oplus$, die erst im Laufe einiger Sekunden in das Violettrot der Chrom(II)-Stufe überging, wobei das Chrom(II)-acetat sich restlos löste. Diese Erscheinung war reproduzierbar, sofern pro Chromatom mindestens 3 Moll. Dipyridyl eingesetzt wurden. Aber die Verringerung der Dipyridylkonzentration, die wir vornahmen, um die beobachtete Weiterreaktion des primär entstandenen Chrom(I)-Komplexes möglichst zu unterbinden, führte zu einer unerwarteten Konsequenz. Zwar trat auch hier bei der Vereinigung der Partner augenblicklich die tiefblaue Lösungsfarbe auf und verwandelte sich innerhalb kurzer Zeit in eine tiefrote; aus der Lösung schied sich jedoch eine schwarze, feste Substanz ab, die — wie Versuche mit verschiedenem Chrom-Dipyridyl-Verhältnis zeigten — gerade beim Verhältnis 1:1.5 in maximaler Ausbeute anfiel. Bei Luftzutritt zu einer kompakten Probe der isolierten trockenen Substanz erfolgte unter Selbsterwärmung bis zum Aufglühen Abspaltung von Dipyridyl in Form eines weißen Rauches und Hinterlassung von grünem Chromoxyd.

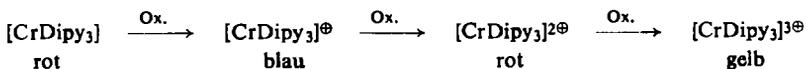
Die Substanz enthält keinen Acetatrest; Chrom und Stickstoff finden sich im Atomverhältnis 1:6, und ihre Absolutwerte liegen bei den für $[\text{CrDipy}_3]$ berechneten.

Die Verbindung ist mit braunroter Farbe in Pyridin, Dimethylformamid, Tetrahydrofuran und Benzol löslich, aber unlöslich in Wasser und Alkohol.

Beim Umkristallisieren aus Benzol erhielt man schwarze, im auffallenden Licht glänzende Mikrokriställchen, die bei 10^{-4} Torr und etwa 250° Badtemperatur unter teilweiser Zersetzung sublimierbar sind. Ihr Diamagnetismus (Grammsuszeptibilität $\chi_g = 0 \pm 0.1 \cdot 10^{-6}$ bei Raumtemperatur, gemessen an einer Einwaage von 0.5869 g) steht mit der Auffassung als hexakoordiniertem Durchdringungskomplex des Chrom(0) im Einklang. Versuche zur Bestimmung des Mol.-Gewichtes haben angesichts der geringen Löslichkeit noch nicht zum Erfolg geführt.

Der Jodverbrauch bei der Jodierung bis zur Chrom(III)-Stufe (3 Grammatome) stimmt mit dem für einen Chrom(0)-Komplex zu erwartenden Verbrauch überein: $[\text{CrDipy}_3] + 1.5 \text{ J}_2 \rightarrow [\text{CrDipy}_3]_3$.

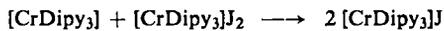
Bei vorsichtiger Jodierung der braunroten Lösung, z. B. in Dimethylformamid, tritt augenblicklich der Umschlag nach dem Tintenblau des Chrom(I)-Komplexes ein. Die Farbtiefe erreicht nach Zugabe von einem Jodäquivalent ihre größte Intensität. Zufügung eines zweiten Äquivalents Jod bewirkt eine Farbänderung nach dem tiefen Weinrot des Chrom(II)-Komplexes, und auf Zugabe des dritten Äquivalents hin entsteht das Chromatgelb der Chrom(III)-Stufe:



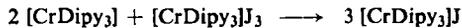
Bei weiterer Jodzugabe erfolgt unter Bildung löslicher Polyjodide des Chrom(III)-Komplexes eine allmähliche Farbvertiefung nach Braun.

Die Jodierung in Wasser verläuft im Prinzip analog, aber wegen der Unlöslichkeit der Chrom(0)- und Chrom(I)-Stufe etwas weniger übersichtlich. Schon bei Zugabe des ersten Jodäquivalents kommt es zur Bildung eines braunen Niederschlages von Chrom(III)-Komplex-Polyjodid, der bei längerem Schütteln durch Umsetzung mit unangegriffenem Chrom(0)-Bodenkörper zu ebenfalls unlöslichem Chrom(I)-Komplex verschwindet. Auch bei Zugabe des zweiten Jodäquivalents treten erst braune Polyjodide auf, die beim Schütteln verschwinden, während die bis dahin praktisch farblose Lösung immer mehr das tiefe Violetrot des Chrom(II)-Komplexes annimmt. Das dritte Jodäquivalent erbringt dann schließlich die chromatgelbe klare Lösung des Chrom(III)-Komplexes, und der erste überschüssige Tropfen Jodlösung erzeugt eine braune Trübung durch ausfallendes Polyjodid, d. h., gerade in Wasser kann wegen der Unlöslichkeit des Polyjodids der Endpunkt besonders gut erkannt werden.

Zur weiteren Charakterisierung wurde eine Suspension des $[\text{CrDipy}_3]$ in Wasser mit der violettroten Lösung einer äquimolaren Menge des entsprechenden Chrom(II)-Komplexes $[\text{CrDipy}_3]\text{J}_2$ versetzt. Beim Schütteln entfärbte sich die Lösung allmählich. Der schwarze Bodenkörper bestand jetzt aus dem Chrom(I)-Komplex $[\text{CrDipy}_3]\text{J}$, was durch dessen tintenblaue Lösungsfarbe in Methanol bewiesen wurde, d. h., der Chrom(0)-Komplex komproportioniert sich mit dem Chrom(II)-Komplex:



Dasselbe geschah auch bei Einwirkung der gelben Lösung des Chrom(III)-Komplexes:



Da andererseits die Komproportionierung der Chrom(I)-Stufe mit dem Chrom(III)-Komplex zur Chrom(II)-Stufe schon bekannt ist³⁾, ergibt sich in summa eine lückenlose Reihe von möglichen Elektronenübergängen zwischen den Grenzen Cr^{III} und Cr^0 .

Der isolierte Chrom(0)-Komplex enthielt 20 bis höchstens 30% des als Chrom(II)-acetat eingesetzten Chroms. Der restliche Chromanteil verblieb in Lösung; dabei kann es sich nur um die Oxydationsstufen +2 und +3 handeln, da die Chrom(0)- und auch die Chrom(I)-Stufe in Form der bisher bekannten Dipyridylkomplexe wasserunlöslich sind.

Aus Untersuchungen des Jodverbrauches der Mutterlauge unter anaeroben Bedingungen konnten wir in orientierenden Versuchen auf einen Anteil von 13–25% zweiwertigen Chroms schließen, während der noch verbleibende Chromrest offensichtlich dreiwertig vorlag. Die Art der in der Mutterlauge gelösten Komplexe wurde noch nicht näher untersucht. Daher kann bisher nur die allgemeine Disproportionierungsgleichung



aufgestellt werden.

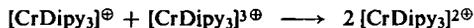
Aus allem folgt, daß es sich bei dem Abscheidungsprodukt um das Tris-dipyridyl-(2.2')-chrom(0) handelt und daß der so dargestellte Komplex in seinen Eigenschaften völlig mit dem durch Reduktion des $[\text{CrDipy}_3]^{2\oplus}$ -Ions mittels Natriums erhaltenen übereinstimmt.

ZUR FRAGE DES REAKTIONSVERLAUFES

Bei Vorhandensein einer zur koordinativen Sättigung alles vorhandenen Chroms ausreichenden Dipyridylmenge findet die Reaktion nach der Bruttogleichung



statt, denn die wäßrige Lösung ist nach der Umsetzung rein violettrot und enthält keinerlei Niederschlag, d. h. auch keine Chrom(0)- und Chrom(I)-Anteile. Auf Grund der beobachteten primären Blaufärbung muß man aber die Möglichkeit erwägen, daß der Chrom(II)-Komplex nicht auf diesem direkten Wege entsteht, sondern durch Komproportionierung eines zuerst gebildeten Chrom(I)-Komplexes mit dem entsprechenden Chrom(III)-Komplex:



wobei die eigentliche Problematik in der eingangs angeschnittenen Frage liegt, warum das Chrom(II)-acetat sich hier so verhält, „als ob“ es ein Chrom(I)-chrom(III)-acetat sei.

Unter diesen Versuchsbedingungen würde auch irgendwie entstandenes ungeladenes $[\text{CrDipy}_3]$ sofort mit dem Chrom(II)-Komplex zur Chrom(I)-Stufe reagieren, die weiterhin mit der Chrom(III)-Stufe, wie oben beschrieben, letzten Endes quantitativ den beobachteten Chrom(II)-Komplex ergeben würde.

Anders liegen die Dinge bei Dipyridyl-Mangel, der eine quantitative Dipyridyl-Umhüllung aller Chromatome nicht zuläßt. Wie die Tintenblaufärbung beweist, entsteht bei Einsetzen der Reaktion zunächst der Tris-dipyridyl-chrom(I)-Komplex. Das hat zur Folge, daß die koordinative Absättigung der restlichen Chromatome vorwiegend durch Acetat- und Hydroxylionen im Verein mit Wassermolekeln erfolgen muß. Der Tris-dipyridyl-Typ des dreiwertigen Chroms ist in Anbetracht seiner schon früher von uns nachgewiesenen Tendenz zur Dipyridyl-Abspaltung in wäßriger Lösung sicherlich nicht begünstigt. Damit entfällt aber die Voraussetzung für eine nach unseren bisherigen Kenntnissen nur mit dem Tris-Typ mögliche Komproportionierungsreaktion, und umgekehrt ist offenbar eine Weiterdisproportionierung des Chrom(I)-Komplexes gemäß



unter dem „Zug“ des edelgaskonfigurierten, wasserunlöslichen Elementkomplexes begünstigt.

Es hat den Anschein, daß auch die Bindungsfestigkeit des Dipyridyls in der Reihe Cr^{III} , Cr^{II} , Cr^{I} , Cr^0 wächst. Träfe dies zu — was auf Grund des vorliegenden Materials aber noch nicht sicher entschieden werden kann —, so würde bei der Konkurrenz um das Dipyridyl die Chrom(0)-Stufe zusätzlich im Vorteil sein. Fügt man, um diese Vorstellung zu prüfen, einem Reaktionsansatz mit 1.5 Moll. Dipyridyl pro Chromatom nach Entstehung des $[\text{CrDipy}_3]$ -Bodenkörpers die fehlenden 1.5 Moll. Dipyridyl noch hinzu, so geht das $[\text{CrDipy}_3]$ tatsächlich sofort unter Komproportionierung als Chrom(II)-Komplex in Lösung.

Die geschilderte Disproportionierungsreaktion des Chrom(II)-acetats entspricht in ihrem Endergebnis der von L. MALATESTA, A. SACCO und S. GHIELMI⁸⁾ mitgeteilten direkten Darstellung hexakoordinierter Chrom(0)-isonitrilkomplexe, bei der allerdings das Isonitril in großem Überschuß vorliegen muß. Beiden Reaktionen ist jedoch gemeinsam, daß Chrom(II)-halogenide zur entsprechenden Umsetzung nicht fähig sind.

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. F. HEIN danken wir für fördernde Diskussionen sowie für die freundliche Überlassung der Institutsmittel, Herrn Dr. R. PERTHEL vom hiesigen Institut für Magnetische Werkstoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin desgleichen für die magnetische Messung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Operationen setzen Luftabschluß voraus.

Tris-dipyridyl-(2.2')-chrom(0), [*CrDipy*₃]: 2 g *Chrom(II)-acetat-hydrat* vermischt man mit 2.5 g *Dipyridyl-(2.2')*, versetzt mit 50 ccm luftfreiem Wasser und schüttelt ca. 3 Stdn. auf der Maschine.

Die Lösung nimmt dabei eine tiefrote Farbe an, während das gesuchte Produkt sich sehr feindispers vorwiegend in dem überstehenden Schaum findet. Man filtriert mittels einer G4-Fritte und wäscht mehrmals mit Wasser, bis das Waschwasser fast farblos abläuft. Dann wäscht, bzw. (besser) extrahiert man mit siedendem Alkohol, bis dieser nur noch hellblau abläuft, trocknet durch kurzes Evakuieren und extrahiert schließlich mit siedendem Benzol. Im Siedekolben scheiden sich glitzernde Kriställchen des Endproduktes aus der braunroten Lösung ab, die mittels einer G3-Fritte abfiltriert, mit Benzol gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Die Ausb. beträgt etwa 1 g.

$C_{30}H_{24}CrN_6$ (520.6) Ber. Cr 9.99 N 16.14 Gef. Cr*) 9.9, 10.2 N 16.19, 15.92

*) Durch Verglühen der Substanz im Platintiegel

Bei der anaeroben Titration mit $n/10$ J verbrauchten 42.8 bzw. 71.5 mg Substanz 31.4 bzw. 52.7 mg J (ber. 31.31 bzw. 52.30 mg).

Experimentelle Einzelheiten finden sich in der Diplomarbeit von K.-CHR. RENNER, Univ. Jena, 1958.

8) Gazz. chim. ital. 82, 516 [1952].