

VERBINDUNGEN DES VIERWERTIGEN CERS MIT TRIPHENYLPHOSPHIN, FALLWEISE MIT TRIPHENYLPHOSPHINOXID

F. BŘEZINA

*Institut für anorganische Chemie und Methodik,
Palacký-Universität, Olomouc*

Eingegangen am 24. Juni 1970

Es wurden Verbindungen mit der Zusammensetzung $[\text{HPPH}_3]_2\text{CeCl}_6$, $\text{CeCl}_3\text{OCH}_3 \cdot 2 \text{OPPh}_3$ und $\text{CeCl}_4 \cdot 2 \text{OPPh}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($\text{PPh}_3 = \text{Triphenylphosphin}$, $\text{OPPh}_3 = \text{Triphenylphosphinoxid}$) isoliert. Die isolierten Verbindungen sind wenig wärmebeständig. Es wurden die Debyeogramme konstruiert und die Infrarotspektren dieser Substanzen mit den Spektren analoger Verbindungen verglichen. Die Spektren der letzteren zwei Präparate zeigen eine deutliche Verschiebung der Phosphorylgruppenfrequenz. Wie die Messung der elektrischen Leitfähigkeit zeigte, verhalten sich diese beiden Substanzen in nichtwäßrigen Lösungen wie Nichtelektrolyten.

In der Literatur ist eine ganze Reihe komplexer Cer(IV)-Verbindungen angeführt, es handelt sich jedoch durchwegs um Verbindungen mit Acidoliganden. Man kann dies zwangsläufig als natürliche Folgeerscheinung werten, die starke Neigung des vierwertigen Cers zur Hydrolyse durch die entsprechende pH-Einstellung der zu untersuchenden Lösungen zu kompensieren. Da die Lanthanide den O-Liganden den Vorzug geben und zur pH-Einstellung der zu untersuchenden Lösungen durchwegs Sauerstoffsäuren herangezogen werden, entstehen in solchen Systemen primär relativ stabile Komplexe, bzw. Chelate, in denen das Zentralatom durch die Anionen der verwendeten Säure koordiniert sind. Trotzdem wurden neuerdings Arbeiten publiziert¹⁻³, in denen die Möglichkeit der Isolierung der Cer(IV)-Komplexe mit neutralen N-Liganden demonstriert wurde.

In der vorliegenden Arbeit wurde von uns unter anderem der Versuch gemacht, die Verbindungen des vierwertigen Cers mit dem neutralen O-Ligand zu präparieren.

EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Chemikalien und Apparate

Cer(IV)-oxid (99,9%) war ein Erzeugnis der Firma Lachema, Triphenylphosphin mit der Reinheitsbezeichnung *purum* (Fa. Lachema) wurde durch Rekrystallisation aus Äthanol (Smp. 79°C) gereinigt, Triphenylphosphinoxid wurde nach⁴ hergestellt (Smp. 156–156,5°C). Alle übrigen verwendeten Chemikalien, durchwegs Erzeugnisse der Firma Lachema, waren analysen-

reine Präparate. Zum Trocknen der Lösungsmittel dienten Standardmethoden⁵. Die Pulverdebyeogramme wurden mittels des mit Kupferanode und Nickelfilter versehenen Apparates „Mikrometa 1“ (Fa. Chirana) bei der Spannung und Stromstärke, die der K-Serie des Emissionsspektrums (Exposition 75 min) entspricht, gewonnen, die Auswertung wurde visuell mittels des Komparators „Chirana“ (Intensität 1–4) durchgeführt. Die Infrarotspektren wurden unter Zuhilfenahme des Apparates „Infrascan“ (Hilger-Watts) mit KBr-Technik aufgenommen. Die Wärmebeständigkeit der Proben wurde mittels des Apparates „Derivatograph“ (MOM, Budapest) bei Einwaagen von 120–140 mg mit dem Temperaturgradienten von 2°C/min untersucht. Die elektrische Leitfähigkeit wurde bei $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ mit Hilfe einer RLC-Brücke „Tesla TM 393“ gemessen. Die magnetische Suszeptibilität wurde mit Hilfe der Curie-Chenevaschen, auf einer von den Entwicklungslaboratorien und Werkstätten der Palacký-Universität gebauten Magneto- waage bei Raumtemperatur gemessen. Die Eichung wurde mittels der laufend⁶ verwendeten Standardsubstanzen durchgeführt.

Das Ce^{IV} wurde nach Reduktion mit Oxalsäure zu Ce^{III} gefällt und nach Glühen als CeO_2 gewogen, die Chloride wurden nach⁷, Phosphor wurde nach⁸ bestimmt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Zusammensetzung der isolierten Präparate ist in Tabelle I übersichtlich angeführt. Auf die Möglichkeit der Isolierung der Halogenkomplexe von Metallen in den höheren Oxydationsstufen bei der Kompensation des Anions durch das Triphenylphosphoniumkation konnte aus den sporadischen Literaturangaben geschlossen werden. So wird von Michaelis und von Soden⁹ die Herstellung der Substanz mit der Zusammensetzung $[\text{HPPH}_3]_2\text{PtCl}_6$ beschrieben, von Sheldon und Tyree¹⁰ wurden $[\text{HPPH}_3]_2\text{SnCl}_6$, $[\text{HPPH}_3]_2\text{SnBr}_6$ und $[\text{HPPH}_3]_2\text{FeCl}_4$ isoliert. Die Spektren im sichtbaren und Ultraviolettbereich der Substanzen mit der Zusammensetzung $[\text{HPPH}_3]_3\text{LnCl}_6$ (Ln = Lanthanid) und $[\text{HPPH}_3]_2\text{CeCl}_6$, bzw. $[\text{HPPH}_3]_2\text{CeBr}_6$ wurden von Ryan und Jörgensen^{11,12} untersucht, Berichte über die Isolierung und Untersuchung des Hexachlorocerats(IV) in fester Phase wurden von uns in der Literatur jedoch nicht gefunden.

Der Hexachlorocerat(IV)-Komplex wurde von uns durch Mischen von Lösungen der Hexachlorocerat(IV)-säure und des Triphenylphosphoniumchlorids hergestellt. Die aus 1,1 g $\text{Ce}(\text{IV})$ -ammoniumnitrat gewonnene¹³ Hexachlorocer(IV)-säure wurde in 20 ml absolutem Äthanol, das Phosphoniumchlorid in 35 ml absolutem Äthanol gelöst; letzteres wurde durch Lösen von 1,05 g Triphenylphosphin in der angeführten Äthanolmenge hergestellt¹⁰, worauf in die Lösung zwei Stunden trockener Chlorwasserstoff eingeleitet wurde. Beide Lösungen wurden vor dem Mischen mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, nach dem Mischen wurden sie bei der Temperatur von -20°C noch eine halbe Stunde mit Chlorwasserstoff durchperlt. Dann wurde der ausgeschiedene gelbe Niederschlag abgesaugt, über eine Fritte mit absolutem Äthanol und Petroläther gewaschen und im Vakuumexsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet.

Die isolierte Substanz ist kristallinisch, ihr Debyeogramm ist in Abb. 1 angeführt. Sie ist nur wenig wärmebeständig und beginnt sich bereits bei 45°C unter Freiwerden von $2\text{HCl} + \text{Cl}$ ($\Delta m_{\text{th}} = 12,35\%$, gef. $13,0\%$) zu zersetzen, wobei die Analyse des isolierten Zwischenprodukts dem Verhältnis $\text{Ce} : \text{Cl} = 1 : 2,9$ entspricht. Dieser

TABELLE I

Zusammensetzung der isolierten Präparate (PPh_3 Triphenylphosphin, OPPh_3 Triphenylphosphin-oxid)

Verbindung	% Ce		% Cl		% P	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
$(\text{HPPH}_3)_2\text{CeCl}_6$	15,94	15,67	24,19	23,58	7,05	7,06
$\text{CeCl}_3\text{OCH}_3 \cdot 2 \text{OPPh}_3$	16,81	16,55	12,76	12,82	7,43	7,46
$\text{CeCl}_4 \cdot 2 \text{OPPh}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	15,85	16,15	16,04	16,05	7,00	7,24

Zerfall ist von einem, ein Maximum bei 110°C aufweisenden Endoeffekt begleitet, der in einen Exoeffekt mit dem Maximum bei 180°C übergeht. Das verhältnismäßig nur wenig ausgeprägte Plateau endet bei der Temperatur von 234°C , worauf ein schneller Zerfall des Zwischenproduktes erfolgt. Das Hexachlorocerrat(IV) ist diamagnetisch (gemessene magnetische Suszeptibilität $\chi = -0,35 \cdot 10^{-6}$ E.CGSM) und sein Infrarotspektrum (Abb. 2) stimmen mit dem Spektrum des $(\text{HPPH}_3)_2\text{FeCl}_4$ im wesentlichen überein¹⁰. Wir finden in ihm einen einzigen scharfen Pik bei 1115 cm^{-1} und ein Paar von Absorptionsmaxima bei der Wellenzahl 930 cm^{-1} und 870 cm^{-1} , durch welche die Triphenylphosphoniumsalze charakterisiert sind. Für die Einwirkung von Lösungsmitteln ist die Substanz sehr empfindlich und nicht nur durch Wasser, sondern auch in Alkanolen, Nitromethan oder Acetonitril zersetzt es sich unter gleichzeitigem Verlauf eines Redoxprozesses sehr schnell. Nur im vorher mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigten Lösungsmittel können verhältnismäßig beständige Lösungen hergestellt werden.

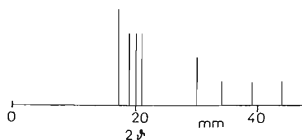


ABB. 1

Pulverbeugediagramm des Präparats $(\text{HPPH}_3)_2 \cdot \text{CeCl}_6$

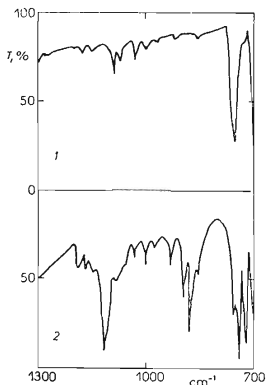


ABB. 2

Infrarotabsorptionsspektren
1 PPh_3 , 2 $(\text{HPPH}_3)_2\text{CeCl}_6$.

Die Cer(IV)-Komplexe mit Triphenylphosphinoxid wurden auf folgende Weise hergestellt. $\text{CeCl}_3\text{OCH}_3 \cdot 2\text{OPPh}_3$: Der Lösung von 0,54 g $(\text{Hof})_2\text{CeCeCl}_6$ ($\text{of} = 1,10$ Phenantrolin) in 80 ml absolutem Methanol wurde festes Triphenylphosphinoxid (1,25 g, d. h. Molverhältnis 1:6) zugegeben. Es entsteht eine klare Lösung, deren ursprüngliche dunkelrote Farbe sich nach einigen Minuten des Mischens aufhellt, worauf sich nach einer Weile ein orangefarbener Niederschlag ausscheidet. Dieser wurde nach halbstündigem Mischen abgesaugt, mit Dioxan und Petroläther gewaschen und im Vakuumexsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet.

$\text{CeCl}_4 \cdot 2\text{OPPh}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: In die aus 1,1 g Cer(IV)-Ammoniumnitrat hergestellte Hexachlorocer(IV)-säurelösung in 10 ml absolutem Äthanol wurde unter dauerndem Rühren 1,1 g einer Triphenylphosphinoxidlösung in 5 ml absolutem Äthanol (Komponentenverhältnis 1:2) zugegeben. Der ausgeschiedene gelbgefärbte Niederschlag wurde eine halbe Stunde gemischt, abgesaugt und nach Waschen mit absolutem Äthanol und Petroläther auf die gleiche Weise wie die früher angeführten Präparate bei Normaltemperatur getrocknet.

Beide Substanzen sind nicht besonders wärmebeständig. Die erste von ihnen (d. i. $\text{CeCl}_3\text{OCH}_3 \cdot 2\text{OPPh}_3$) beginnt sich bei der Temperatur von 80°C sukzessive zu zersetzen, von 160°C an verläuft die Zersetzung verhältnismäßig schnell, ohne daß ein Zwischenprodukt deutlich in Erscheinung tritt. Auf der DTA-Kurve ist die Zersetzung von einem Paar scharfer Exoeffekte mit Scheiteln bei den Temperaturen von 520°C und 536°C begleitet. Bei der zweiten Verbindung kann zwar eine Andeutung der Zersetzung bereits bei der Temperatur von 50°C beobachtet werden, deutlicher beginnt jedoch der Zerfall erst von 180°C an zu verlaufen. Auf der DTA-Kurve ist er von einem Endoeffekt mit einem Maximum bei 265°C begleitet. Auch in diesem Fall konnte ein Zwischenprodukt nicht isoliert werden. Auf der GTA-Kurve zeigt sich bei der Temperatur von 327°C nur die Andeutung eines Plateaus, wobei die Größe der Gewichtsabnahme, die bei dieser Temperatur aus der GTA-Kurve abgelesen wurde, ungefähr der Abspaltung eines Chloratoms und eines Äthanolmoleküls entspricht ($\Delta m_{\text{th}} = 9,22\%$, abgelesen $10,4\%$). Der weitere Probezerfall ist nur von einem einzigen scharfen Exoeffekt mit dem Scheitel bei der Temperatur von 530°C begleitet.

Beide Substanzen sind diamagnetisch mit Werten der magnetischen Suszeptibilität $\chi = -0,50 \cdot 10^{-6}$ E. CGSM, bzw. $-0,44 \cdot 10^{-6}$ E. CGSM für $\text{CeCl}_4 \cdot 2\text{OPPh}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Sie sind in Nitromethan löslich, wobei ihre bei $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ in $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ Lösungen gemessene Molleitfähigkeit in diesem Lösungsmittel $14,21 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$, bzw. $13,5 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ für $\text{CeCl}_4 \cdot 2\text{OPPh}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ beträgt. Aus den vorstehenden Angaben kann geschlossen werden, daß beide Substanzen in diesem Lösungsmittel nur geringfügig dissoziiert sind, da sich nach¹⁴ die Molleitfähigkeit 1:1 des Elektrolyten in Nitromethan auf ca. $85 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ beläuft. Diese Schlußfolgerung wurde durch Messen der Leitfähigkeit beider Proben in Acetonitril bestätigt. Die gemessenen Werte in $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ Lösungen bei $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ betragen 34, bzw. $40 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ (für den Elektrolyten 1:1 ist der Wert $175 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ angeführt¹⁴). Beide mittels des oben angeführten Verfahrens gewonnenen Substanzen sind röntgenamorph.

In ihrem Infrarotspektrum findet man bei der Wellenzahl 1045 cm^{-1} und 1067 cm^{-1} für $\text{CeCl}_3\text{OCH}_3 \cdot 2\text{OPPh}_3$, bzw. 1043 cm^{-1} und 1066 cm^{-1} für das zweite Präparat markante Absorptionsmaxima, die von der Gegenwart von Alkoxygruppen, bzw. von der Ce—O—R-Bindung zeugen^{15,16}, wobei sich diese beiden Maxima im Infrarotspektrum des Triphenylphosphinoxids als solchen nicht vorfinden. Das Absorptionsmaximum der P—O-Bindung, das von uns beim freien Triphenylphosphinoxid bei der Wellenzahl 1187 cm^{-1} gefunden wurde (nach Sheldon und Tyree¹⁷ bei 1180 cm^{-1} , nach Cotton und Mitarbeitern¹⁸ bei 1195 cm^{-1}) verschiebt sich beim $\text{CeCl}_4 \cdot 2\text{OPPh}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ nach 1124 cm^{-1} (es ist das einzige sehr markante Maximum im Gesamtintervall von $1100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$), beim $\text{CeCl}_3\text{OCH}_3 \cdot 2\text{OPPh}_3$ spaltet es sich in zwei, bei der Wellenzahl 1145 cm^{-1} und 1126 cm^{-1} liegende deutliche Maxima. Analoge Änderungen in der Wellenzahl des Absorptionsmaximums der P—O-Valenzvibration wurden auch von anderen Autoren beobachtet. So wird beispielsweise in der Arbeit^{17,18} für $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{OPPh}_3$ dieses Maximum bei der Wellenzahl 1125 cm^{-1} angeführt, beim $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{OPPh}_3$ liegt es bei 1130 cm^{-1} . Interessanterweise ist diese Verschiebung im Spektrum der Cer(IV)-Verbindungen gegenüber den dreiwertigen Lanthaniden markanter. Von Cousins und Hart¹⁹ werden für $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{OPPh}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ diese Maxima durchwegs bei den Wellenzahlen von ca. 1155 cm^{-1} und 1145 cm^{-1} , bzw. in den Paaren 1174 cm^{-1} und 1153 cm^{-1} angeführt. In der Literatur^{18,20} wird das Verschwinden oder die Verschiebung des Absorptionsmaximums der Phosphorylgruppe mit dem Entstehen der P—O—M-Bindung interpretiert. Es kann also der Schluß gezogen werden, daß sich das Triphenylphosphinoxid mittels des Sauerstoffatoms an das Zentralatom des Cers bindet und daß es zur Stabilisierung der höheren Oxydationsstufe Verwendung finden kann. Auf diese Möglichkeit wurde übrigens auch in der Arbeit²¹ hingewiesen, in der die Herstellung und einige Eigenschaften der Verbindung $\text{AsCl}_5 \cdot 2\text{OPPh}_3$ erörtert wurden. Es ist dies eine offensichtliche Folgeerscheinung der Polarisierbarkeit des Elektronensystems der P—O-Gruppe. Die P—O-Bindung in den Phosphinoxiden kann nämlich als $\text{P}^+ \rightarrow \text{O}^-$ -Bindung mit einem gewissen Grad einer $p\pi\text{--}d\pi$ -Rückdonation angesehen werden. Durch Koordination des OPPh_3 erfolgt Anwachsen des Anteils der $\sigma\text{P}^+ \rightarrow \text{O}^-$ -Bindung und Abschwächen der π -Bindung. Damit ist allerdings die Möglichkeit gegeben, daß der Sauerstoff als Donorelement die Elektronendichte in der Nähe des vierwertigen Cers günstig beeinflußt und sie auf diese Weise stabilisiert. Gleichzeitig ist jedoch im Induktionseffekt beim leichtpolarisierbaren π -Elektronensystem der zur beobachteten Änderung ν_{PO} führende Hauptfaktor zu erblicken.

Wie aus der vorliegenden Arbeit und der Arbeit³ hervorgeht, kann sich das Chlorid an das vierwertige Cer binden, ohne daß ein Redoxprozeß verläuft. Die Hexachlorocer(IV)-säure als solche ist zwar nicht besonders beständig¹³; wird jedoch zur Kompensation des Hexachlorocerat(IV)anions ein voluminöseres Kation herangezogen, scheidet sich in der Regel ein weniger lösliches Salz aus, das in der festen Phase

relativ stabil ist. Diese Stabilitätserhöhung fände eine Erklärung in der sog. „Symbiose“²² oder in einer in der Literatur beschriebenen Erscheinung²³, daß sich annähernd gleichvoluminöse Kationen und Anionen gegenseitig präferieren und bei der Interaktion stabilere Systeme bilden. In nichtwäßrigen Lösungen unterliegt das Hexachlorocer(IV)-anion offensichtlich der Heterolyse und ist daher eine geeignete Ausgangssubstanz zur Herstellung weiterer Komplexe des vierwertigen Cers. Das Chlorid kann durch geeignete O-, bzw. N-Liganden substituiert werden, die Substitution verläuft in dem Fall leichter, wenn das entstehende Produkt weniger löslich ist.

LITERATUR

1. Narain Gopal, Shukla Padmaja R.: J. Prakt. Chem. 38, 375 (1968).
2. Athavale V. T., Padmanabha Iyer C. S.: J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 1003 (1967).
3. Březina F.: Monatsh. 100, 1684 (1969).
4. Issleib K., Brack A.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 277, 258 (1954).
5. Pitra J., Veselý Z., Kavka F.: *Laboratorní úprava chemikálií a pomocných látek*. Herausgegeben von Státní nakladatelství technické literatury, Prag 1969.
6. Selwood P. W.: *Magnetochemistry*. Interscience, New York, London 1956.
7. Přebil R.: *Komplexony v chemické analýse*. S. 300. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1957.
8. Jureček M.: *Organická analýza II*, S. 172, Zit. 2. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1957.
9. Michaelis A., von Soden H.: Ann. 229, 295 (1885).
10. Sheldon J. C., Tyree Jr. S. Y.: J. Am. Chem. Soc. 80, 2117 (1958).
11. Ryan J. L.: Inorg. Chem. 8, 2053 (1969).
12. Ryan J. L., Jörgensen C. K.: J. Phys. Chem. 70, 2845 (1966).
13. Moosath S. S., Rao M. R. A.: Proc. Indian Acad. Sci 43 A, 213 (1956).
14. Workman M. O., Dyer G., Meek D. W.: Inorg. Chem. 6, 1543 (1967).
15. Bellamy L. J.: *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Russ. Übersetzung. Izd. Inostr. Lit., Moskau 1957.
16. Brown D. A., Cunningham D., Glass W. K.: J. Chem. Soc. A 1968, 1563.
17. Sheldon J. C., Tyree S. Y.: J. Am. Chem. Soc. 80, 4775 (1958).
18. Cotton F. A., Barnes R. D., Bannister E.: J. Chem. Soc. 1960, 2199.
19. Cousins R. C., Hart F. A.: J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 1745 (1967).
20. Popov E. M., Kabačnik M. I., Majanc L. S.: Uspechi Chim. 30, 846 (1961).
21. Schmulbach C. D.: Inorg. Chem. 4, 1232 (1965).
22. Jörgensen C. K.: Inorg. Chem. 3, 1201 (1964).
23. Basolo F.: Coordinat. Chem. Rev. 3, 216 (1968).

Übersetzt von F. Grundfestová.