

KOMPLEXVERBINDUNGEN DES VIERWERTIGEN CERS MIT EINIGEN O-LIGANDEN

F. BŘEZINA

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

Prof. Dr. S. Škramovský zum 70. Geburtstag gewidmet.

Eingegangen am 14. Januar 1971

Vom vierwertigen Cer werden zwar bei der Bildung von Koordinationsverbindungen Acido-liganden bevorzugt, dessen ungeachtet wurden jedoch in der letzten Zeit^{1,2} Cer(IV)-komplexe mit neutralen N-Liganden isoliert. Die Wahl dieser durchwegs Zweidonorliganden wurde von ihrer Fähigkeit, relativ feste Chelate zu bilden, beeinflusst. Beim 1,10-Phenanthrolin übt darüberhinaus die geringe Löslichkeit des entstehenden Komplexes einen positiven Einfluß auf seine Stabilität aus. Da jedoch von den Lanthaniden O-Liganden präferiert werden, wird das vierwertige Cer erwartungsgemäß auch solche neutrale Sauerstoffmoleküle binden, deren Zusammensetzung die Möglichkeit der Chelatbildung ausschließt. Vor kurzem wurden die ersten Verbindungen dieses Typs hergestellt und charakterisiert³.

Die vorliegende Arbeit, die in der Literatur bisher nichtbeschriebene Cer(IV)-verbindungen anführt, ist als Fortsetzung der erwähnten Problematik gedacht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Methoden

Cer(IV)-oxid (99,9%) war ein Erzeugnis der Firma Lachema, Triphenylphosphinoxid wurde nach Issleib und Brack⁴ (Smp. 156–156,5) hergestellt, Dimethylsulfoxid (Lachema) war ein *purum*-reines Produkt. Alle übrigen verwendeten Chemikalien, durchwegs Erzeugnisse der Firma Lachema, waren analysenreine Präparate. Zum Trocknen der Lösungsmittel dienten Standardmethoden⁵. Es gelangten die gleichen Apparate wie in der Arbeit³ zur Anwendung, die Infrarotabsorptionsspektren wurden jedoch zu Vergleichszwecken auch unter Nujol-Technik mit Hilfe des Zeiss-Spektrometers UR 20 aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden mittels des Apparates „Varian T 60“ in Tetradeuteriomethanol (Merck) unter Verwendung von Tetramethylsilan als Außenstandard gemessen.

Cer wurde nach Reduktion zu Cer^{III} mit Oxalsäure gefällt und nach dem Glühen als CeO₂, bei der Verbindung CeCl₄·3 DMSO auch durch bloßes Glühen der Probe auf 1000°C, gewogen. Die Chloride wurden nach⁶, Phosphor mit der Marieschen⁷ Methode, das „aktive“ Chlor nach Moosath und Rao⁸ und Schwefel mittels der Verbrennungsmethode⁷ bestimmt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zu den am wenigsten stabilen Cer(IV)-verbindungen gehört die Hexachlorocer(IV)-säure⁹. In methanolischer Lösung ist das Hexachlorocer(IV)-anion verhältnismäßig stark dissoziiert und so können die Chloride durch andere Liganden relativ leicht substituiert werden. Demnach kann sie als geeignete Ausgangssubstanz zur Herstellung weiterer Cer(IV)-komplexe gewertet werden. In unserer Arbeit wurde sie sowohl bei der Herstellung der Koordinationsverbindung mit Triphenylphosphinoxid als auch bei der Reaktion mit Dimethylsulfoxid herangezogen.

Die Präparate wurden auf folgende Weise gewonnen: $\text{CeCl}_4 \cdot 2 \text{OPPh}_3$. Die nach Moosath und Rao⁸ aus 1,1 g Cer(IV)-Ammoniumnitrat hergestellte Hexachlorocer(IV)-säurelösung in 10 ml absolutem Methanol wurde mit 1,1 g Triphenylphosphinoxid in 5 ml absolutem Methanol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei der Temperatur von ca. -20°C eine halbe Stunde mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde abgesaugt, auf einer Fritte mit absolutem Methanol und Petroläther gewaschen und bei normaler Temperatur im Vakuumexsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet. Für $\text{CeCl}_4 \cdot 2 \text{OPPh}_3$ berechnet: 16,72% Ce, 16,92% Cl, 7,32% P; gefunden: 16,71% Ce, 16,70% Cl, 7,19% P.

Die auf diese Weise hergestellte Substanz ist ein orangefarbenes, röntgenamorphes, diamagnetisches (der Wert der spezifischen magnetischen Suszeptibilität $\chi = -0,54 \cdot 10^{-6}$ E. CGSM) in Nitromethan mäßig lösliches Pulver. Die bei $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ in $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ Lösung in diesem Lösungsmittel gemessene molare Leitfähigkeit beträgt $10,3 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$, für 1:1-Elektrolyten¹⁰ ca. $85 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$. Das von Sheldon und Tyree¹¹ bei 1180cm^{-1} , von Cotton und Mitarbeitern¹² bei 1195cm^{-1} angeführte Absorptionsmaximum der P—O-Bindung, welches von uns beim Triphenylphosphinoxid als solchem bei der Wellenzahl 1187cm^{-1} gefunden wurde, verschiebt sich im Spektrum dieser Verbindung nach 1115cm^{-1} . Ein wenig deutliches Maximum liegt auch bei der Wellenzahl 1150cm^{-1} . Eine analoge Spaltung des Absorptionsmaximums der P—O-Bindung wird beispielsweise für $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2 \text{OPPh}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Ln = Lanthanid) von Cousins und Hart¹³ angeführt. Eine annähernd gleichausgeprägte Verschiebung des Absorptionsmaximums der Phosphoryl-Gruppe wurde beispielsweise auch von Cotton und Mitarbeitern¹² in den Spektren der Triaryl-, bzw. Trialkylphosphinoxidkomplexe einiger Übergangsmetalle beobachtet. Eine solche Verschiebung oder sogar das Verschwinden des Absorptionsmaximums der Phosphoryl-Gruppe im Infrarotspektrum der Phosphinoxidkomplexe wird in der Literatur¹²⁻¹⁴ mit dem Entstehen der P—O—M-Bindung erklärt. Es kann daher auf Grund der erreichten Ergebnisse geschlossen werden, daß in der hergestellten Verbindung beide Phosphinoxidliganden mit der P—O—Ce^{IV}-Bindung an das vierwertige Cer gebunden sind.

Die thermische Zersetzung der isolierten Substanz beginnt erst bei der Temperatur von 160°C . Sie verläuft zu Beginn sehr langsam und ist von einem wenig ausgeprägten Endoeffect bei 290°C begleitet. Eine rapide Zersetzung beginnt erst bei der Temperatur von 440°C und auf der DTA-Kurve wird sie von einem Endoeffect mit dem Maximum bei 510°C begleitet.

Wiewohl diese Substanz im festen Zustand ziemlich stabil ist, zersetzt sie sich mit Wasser augenblicklich. Relativ widerstandsfähig gegen den intramolekularen Redoxprozeß sind ihre Lösungen in absolutem Methanol, sie sind jedoch gegenüber der Substitution von Liganden nicht inert. Wie wir feststellten, entsteht beispielsweise, wenn einer gesättigten $\text{CeCl}_4 \cdot 2 \text{OPPh}_3$ -Lösung in absolutem Methanol unter dauerndem Rühren festes, mit festem Phenanthroliniumchlorid (Verhältnis $\text{CeCl}_4 \cdot 2 \text{OPPh}_3$: Phen : HPhenCl = 1 : 3 : 3) gemischtes 1,10-Phenanthrolin zugegeben wird, anfangs eine klare Lösung, die nach einiger Zeit des Rührens trüb zu werden beginnt. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde abgesaugt und die Analyse zeigte, daß es sich um eine, in der Arbeit² bereits beschriebene Substanz mit der Zusammensetzung $\text{CePhen}_2 \cdot \text{Cl}_3\text{OCH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ handelt. Wie aus dem Angeführten hervorgeht, führt die Zugabe eines chelatbildenden Liganden, der fähig ist, mit vierwertigem Cer eine weniglösliche Verbindung zu bilden, zum Zerfall des Präparats $\text{CeCl}_4 \cdot 2 \text{OPPh}_3$.

$\text{CeCl}_4 \cdot 3 \text{DMSO}$: Dieses Präparat wurde auf die Weise gewonnen, daß frisch hergestellte methanolische, mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigte Hexachlorocer(IV)-säurelösung (hergestellt aus 1,1 g Cer(IV)-Ammoniumnitrat) mit 2,2 ml Dimethylsulfoxid versetzt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde bei der Temperatur von ca. -20°C eine halbe Stunde mit Stickstoff durchperlt, worauf der ausgeschiedene Niederschlag in Stickstoffatmosphäre abgesaugt, mit Dioxan und Chloroform gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuumexsikkator über

Kaliumhydroxid getrocknet wurde. Für $CeCl_4 \cdot 3 DMSO$ berechnet 27,14% Ce, 27,50% Cl, 6,87% Cl_{akt} , 18,63% S; gefunden 27,43% Ce, 27,46% Cl, 7,08% Cl_{akt} , 18,21% S. Bei dem auf diese Weise isolierten Präparat handelt es sich um ein röntgenamorphes, rotgefärbtes, in Wasser, Methanol und anderen nichtwäßrigen Lösungsmitteln ausgezeichnet lösliches Pulver, wobei seine wäßrigen Lösungen aus Kaliumjodid Jod ausscheiden. Der Wert der molaren Leitfähigkeit seiner $5 \cdot 10^{-4} M$ Lösung in Nitromethan bei einer Temperatur von $25 \pm 0,1^\circ C$ beträgt $29,5 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$. Der Wert seiner spezifischen magnetischen Suszeptibilität ist $\chi = -0,48 \cdot 10^{-6} E. CGSM$. Diese Substanz ist sehr wenig wärmebeständig und bereits bei $60^\circ C$ beginnt ihre rapide Zersetzung, die mit der Bildung von Cer(IV)-oxid (röntgenographisch kontrolliert) endet. Im Infrarotabsorptionsspektrum dieser Substanz findet sich bei der Wellenzahl $1023 cm^{-1}$ ein der Vibration der S—O-Bindung entsprechendes Absorptionsmaximum, während Dimethylsulfoxid als solches das Maximum auf Grund unserer Messungen bei der Wellenzahl $1063 cm^{-1}$ aufweist (von Lappert und Smith¹⁵ wird es bei der Wellenzahl $1067 cm^{-1}$, von Kitching und Mitarbeitern¹⁶, sowie von Wayland und Schramm¹⁷ bei der Wellenzahl $1055 cm^{-1}$ angeführt). Wenn auch die Verbindungen des vierwertigen Cers mit Dimethylsulfoxid in der Literatur bisher nicht beschrieben wurden, stehen genügend Angaben über die Verbindungen dieses Liganden mit anderen Zentralatomen zur Verfügung (siehe z.B. das Referat von Gopalakrishnan und Patel¹⁸). Wie sich aus ihnen ergibt, kann die Bindung dieses Liganden an das Zentralatom zur Verschiebung des Absorptionsmaximums der S—O-Vibration sowohl zu höheren als auch zu niedrigeren Wellenzahlen führen, je nach dem, ob es sich beim Donor um ein Sauerstoff- oder Schwefelatom handelt. Durch Koordination über den Schwefel wächst die $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Donation, wodurch Verschiebung des Absorptionsmaximums der S—O-Vibration zu den höheren Wellenzahlen hin verursacht wird. Die angeführte Erscheinung wurde beispielsweise von Kitching und Mitarbeitern¹⁶ im Spektrum des Komplexes $PtCl_2 \cdot 2 DMSO$ beobachtet. Die Koordination über das Sauerstoffatom führt zur Kupplung der S—OM—O-Oszillatoren bei gleichzeitigem Absinken der $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Donation, wodurch in der Regel ein Absinken der beim Absorptionsmaximum der S—O-Vibration beobachteten Wellenzahl verursacht wird. Der angeführte Fall wird beispielsweise von Wayland und Schramm¹⁷ in den Komplexen $SnCl_4 \cdot 2 DMSO$ demonstriert, bei denen die Sn—O—S-Bindung auch durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurde. Es kann also gefolgert werden, daß in den von uns hergestellten Komplexen das Dimethylsulfoxid mittels der $Ce^{IV}-\overset{\cdot}{O}-S$ -Bindung an das Zentralatom gebunden ist. Im NMR-Spektrum der untersuchten Substanz wurde von uns die Verschiebung des Signals festgestellt, die auf Grund unserer Messungen im Vergleich mit dem Spektrum des nichtkoordinierten Dimethylsulfoxids ungefähr $0,5 p.p.m.$ beträgt. Von Kitchin und Mitarbeitern¹⁶ wurde die analoge Verschiebung bei den Platinkomplexen als Folge der Koordination gewertet.

Wie sich aus dem Angeführten ergibt, können am vierwertigen Cer drei Moleküle relativ wenig voluminöses Dimethylsulfoxid koordiniert sein. Der isolierte Komplex zersetzt sich bei höheren Temperaturen offenbar zufolge des Einflusses der Instabilität des Liganden leicht. Seine Lösungen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln sind jedoch verhältnismäßig stabil und die Ce—O—S-Bindung in ihnen bleibt, wie aus den Spektren hervorgeht, erhalten. Als Donor des Elektronenpaares im beschriebenen Molekül ist das Sauerstoffatom des Dimethylsulfoxids anzusehen, und zwar offensichtlich zufolge des Umstandes, daß von den Lanthaniden die O-Liganden vor den S-Liganden bevorzugt werden.

LITERATUR

1. Athavale V. T., Padmanabha Iyer C. S.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29, 1003 (1967).
2. Březina F.: *Monatsh.* 100, 1684 (1969).
3. Březina F.: diese Zeitschrift 36, 2889 (1971).

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. Přebil R.: *Komplexony v chemické analýse*, S. 300. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1957.
7. Jurček M.: *Organická analýza II.*, S. 172, 163. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1957.
8. Moosath S. S., Rao M. R. A.: *Proc. Indian Acad. Sci.* 43A, 213 (1956).
9. Moosath S. S., Rao M. R. A.: *Proc. Indian Acad. Sci.* 48A, 317 (1958).
10. Workman M. O., Dyer G., Meek D. W.: *Inorg. Chem.* 6, 1543 (1967).
11. Sheldon J. C., Tyree S. Y.: *J. Am. Chem. Soc.* 80, 4775 (1958).
12. Cotton F. A., Barnes R. D., Bannister E.: *J. Chem. Soc.* 1960, 2199.
13. Cousins R. C., Hart F. A.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29, 1745 (1967).
14. Popov E. M., Kabačnik M. I., Mahjanc L. S.: *Uspechi Chimii* 30, 846 (1961).
15. Lappert M. F., Smith J. K.: *J. Chem. Soc.* 1961, 3224.
16. Kitching W., Moore C. J., Doddrell J.: *Inorg. Chem.* 9, 541 (1970).
17. Wayland B. B., Schramm R. F.: *Inorg. Chem.* 8, 971 (1969).
18. Gopalakrishnan J., Patel C. C.: *J. Sci. Ind. Res.* 27, 475 (1968).

Übersetzt von K. Grundfest.

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER SELTENEREN ELEMENTE LXXV.* KOMPLEX DES 1,10-PHENANTHROLINS MIT SCANDIUMSULFAT

F.KÚTEK

*Institut für anorganische Chemie,
Technische Hochschule für Chemie, Prag 6*

Prof. Dr. S. Škramovský zum 70. Geburtstag gewidmet.

Eingegangen 15. am Januar 1971

Wiewohl Scandiumsulfat verhältnismäßig lange bekannt ist und seine Eigenschaften sowie die der Doppelsulfate in der letzten Zeit eingehend untersucht wurden¹⁻⁵, existiert bisher in der Literatur keine Erwähnung hinsichtlich der Fähigkeit dieser Substanz, Mischkomplexverbindungen zu bilden. Die Komplexverbindungen des Scandiumchlorids und -oxalats mit 1,10-Phenanthrolin^{6,7} wurden bereits beschrieben. Phenanthrolin als Zweidonorligand bildet mit einer ganzen Reihe von Ionen sehr feste Komplexe, die auch in wäßriger Lösung entstehen, weshalb es beim Versuch, einen Mischkomplex mit Scandiumsulfat herzustellen, ausgewählt wurde.

* LXXIV. Mitteilung: diese Zeitschrift, im Druck.