

VON CER(IV)-NITRAT, FALLWEISE -PERCHLORAT ABGELEITETE KOORDINATIONSVERBINDUNGEN

F. BŘEZINA

Institut für anorganische Chemie, Palacký-Universität, Olomouc

Eingegangen am 15. Juli 1971

Es wurden Substanzen mit der Zusammensetzung $Ce(NO_3)_4 \cdot 2A$, $Ce(NO_3)_4 \cdot 7B$, $Ce(NO_3)_4 \cdot 6C$ und $Ce(ClO_4)_4 \cdot 7B$ hergestellt, wo A Triphenylphosphinoxid, B Dimethylsulfoxid, C 1,10-Phenanthrolin bezeichnen. Es wurde die Wärmestabilität dieser Präparate untersucht und das vierwertige Cer magnetochemisch nachgewiesen. Auf Grund der Untersuchung der Infrarotspektren dieser Präparate wurden Schlüsse hinsichtlich der Koordination der organischen Moleküle an das Zentralatom gezogen und der Bindungscharakter der NO_3^- , bzw. ClO_4^- -Gruppe erörtert. Die Schlußfolgerungen werden den Werten der molaren Leitfähigkeit gegenübergestellt.

Zu Beginn dieser Arbeit fanden sich keine Literaturangaben hinsichtlich der Existenz von Verbindungen des Typs $Ce(NO_3)_4 \cdot xL$, wo L ein elektroneutrales Molekül bezeichnet. Die starke Neigung des vierwertigen Cers zur Hydrolyse und seine Oxydationsfähigkeit beschränken offensichtlich deutlich die Auswahl der Liganden und des Reaktionsmediums. Vor kurzem wurde von Mazhar-Ul-Haque u.a.¹ ein Nitrat mit der Zusammensetzung $Ce(NO_3)_4 \cdot 2A$ (A = Triphenylphosphinoxid) hergestellt und seine Kristall- sowie Molekularstruktur untersucht. In dieser Arbeit werden die Herstellung und einige Eigenschaften von Verbindungen des Typs $Ce(NO_3)_4 \cdot xL$ beschrieben, wo L Triphenylphosphinoxid (A), Dimethylsulfoxid (B) und 1,10-Phenanthrolin (C) bezeichnet, wobei die Verbindungen mit den letzteren zwei Liganden in der Literatur bisher nicht beschrieben wurden. Auch das Perchlorat $Ce(ClO_4)_4 \cdot 7B$ wurde von uns erstmalig hergestellt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Apparate. Cer(IV)-oxid (99,9%) war ein Erzeugnis der Firma Lachema, Brno, Triphenylphosphinoxid (Smp. 156–156,5°C) wurde nach Issleib und Brack² hergestellt. Die analysenreinen Präparate, Dimethylsulfoxid und 1,10-Phenanthrolin, sowie alle übrigen verwendeten analysenreinen Chemikalien waren durchwegs Produkte der Firma Lachema, Brno. Zum Trocknen der Lösungsmittel wurden Standardmethoden herangezogen³. Das Pulverdebyeogramm wurde mittels des Apparats "Mikrometa 1" (Chirana) mit Cu-Anode und Ni-Filter bei einer der K-Serie des Emissionsspektrums entsprechenden Spannung und Stromstärke gewonnen; die Bewertung wurde mit Hilfe des Komparators „Chirana“ visuell durchgeführt. Die Infrarotabsorptionsspektren wurden unter Zuhilfenahme des Apparats „Infrascan“ (Hilger-Watts) mit KBr-Technik und zu Vergleichszwecken auch mittels Zeiss-Spektrometers UR 20 gleichfalls mit Nujol-Technik aufgenommen. Die Wärmebeständigkeit der Probe wurde mit Hilfe

des Derivatographs (MOM, Budapest) bei Einwaagen von 120–140 mg mit einem Temperaturgradienten von 2°C/min untersucht. Die elektrische Leitfähigkeit wurde mittels der RLC-Brücke „Tesla TM 393“ bei $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$, die magnetische Suszeptibilität nach Curie-Cheneveau bei Raumtemperatur auf einer von den Entwicklungslaboratorien und Werkstätten der Palacký-Universität konstruierten Magnetowaage gemessen. Die Eichung wurde mittels allgemein verwendeter Standardsubstanzen vorgenommen⁴.

Analyse. Cer wurde nach der Reduktion zu Cer(III) mittels Oxalsäure gefällt und nach Glühen als CeO_2 gewogen. Die Nitratre wurden mit Nitron, das Perchlorat nach⁵, Stickstoff nach Dumas, Phosphor nach Marie⁶ und Kohlenstoff sowie Wasserstoff mit den Methoden der organischen Elementaranalyse bestimmt.

Herstellung der Präparate

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2 \text{A}$: 2 g $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, gelöst in 20 ml Aceton, wurde mit einer Lösung von 2,05 g Triphenylphosphinoxid in 20 ml Aceton versetzt. Nach Abtrennen des ausgeschiedenen Ammoniumnitrats wurde die Lösung im Vakuum eingedickt, die ausgeschiedene gelbgefärbte kristallische Substanz mit Chloroform gewaschen und aus Methylcyanid rekristallisiert. Für $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ (944,8) berechnet: 14,84% Ce, 26,26% NO_3 , 6,56% P; gefunden 14,76% Ce, 26,20% NO_3 , 6,40% P. Auf analoge Weise wurde die Reaktion von $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ mit Tributylphosphinoxid durchgeführt. Ausfällen der festen Phase nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen Ammoniumnitrats und Vakuum-Eindicken erfolgte selbst nach Abkühlen der konzentrierten Lösung auf eine Temperatur von ca. -80°C nicht.

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 7 \text{B}$: 1 g $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ wurde bei Raumtemperatur eine halbe Stunde mit 20 ml Dimethylsulfoxid in Stickstoffatmosphäre gemischt, worauf die dunkelrote Lösung filtriert wurde. Nach Zugabe von 20 ml Chloroform zum Filtrat wurde die Lösung noch 15 Minuten bei Raumtemperatur gemischt und 15 Minuten bei der Temperatur von -4°C abstehen gelassen. Die ausgeschiedene feste Substanz wurde abfiltriert, über einer Fritte mit Chloroform gewaschen und dann im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Das isolierte Präparat ist ein stark hygroscopisches, dunkelrotes kristallines Pulver, welches an feuchter Luft in kurzer Zeit zerfließt. In polaren organischen Lösungsmitteln ist es ausgezeichnet löslich. Für $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 7(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (935,1) berechnet: 14,99% Ce, 26,53% NO_3 , 17,97% C, 4,53% H; gefunden: 14,97% Ce, 26,54% NO_3 , 17,50% C, 4,63% H.

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6 \text{C}$: Der Lösung von 0,95 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 7 \text{B}$ in 20 ml Aceton wurden unter dauerndem Rühren 0,7 g einer Lösung von bei 70°C getrocknetem 1,10-Phenanthrolin in 8 ml Aceton zugegeben. Der ausgeschiedene hellgelbe Niederschlag wurde noch kurze Zeit gemischt, nach dem Absaugen über einer Fritte mit Aceton gewaschen und dann im Vakuum-Exsikkator über KOH getrocknet. Für $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ (1469) berechnet: 9,54% Ce, 16,88% NO_3 , 15,26% N; gefunden 9,78% Ce, 16,80% NO_3 , 14,85% N.

Die auf analoge Weise mit α, α' -Dipyridyl vorgenommene Reaktion führte zu keiner Isolierung der analogen Verbindung des vierwertigen Cers mit diesem Stickstoffliganden. Die Zugabe von 0,65 g in 5 ml Aceton gelöstem Dipyridyl in die Lösung von 0,95 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 7 \text{B}$ in 10 ml Aceton führt zu keinem spontanen Ausscheiden der festen Substanz, nach teilweisem Verdampfen im Vakuum wurde der als Ausgangspräparat verwendete Dimethylsulfoxidkomplex zurückgewonnen.

$\text{Ce}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 7 \text{B}$: 1,10 g $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ wurden bei Normaltemperatur eine halbe Stunde mit 20 ml Dimethylsulfoxid gemischt. Nach Filtrieren wurden der Lösung unter ständigem Rühren 0,95 g festes Ammoniumperchlorat zugegeben. Das Reaktionsgemisch mit dem ausgeschiedenen Niederschlag wurde 10 Minuten bei der Temperatur von -4°C abstehen gelassen, worauf die flüssige Phase abgesaugt wurde. Dann wurde der feste Rückstand nach Dekantieren mit Chloroform abgesaugt, mit Chloroform noch über einer Fritte gewaschen, aus Nitromethan rekristalli-

siert und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Das auf diese Weise gewonnene Präparat ist an der Luft relativ stabil. Für $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 7 (\text{CH}_4)_2\text{SO}$ (1085) berechnet: 12,92% Ce, 36,67% ClO_4 , 15,49% C, 3,90% H; gefunden 13,13% Ce, 36,57% ClO_4 , 15,65% C, 4,41% H.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Sämtliche isolierten Verbindungen sind diamagnetisch, woraus geschlossen werden kann, daß sie vierwertiges Cer enthalten. Die Werte der spezifischen magnetischen Suszeptibilitäten zusammen mit den Angaben über die molare Leitfähigkeit dieser Verbindung sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Die thermische Zersetzung von $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2 \text{A}$ nimmt bereits bei der Temperatur von 148°C ihren Anfang; von 173°C an verläuft die Zersetzung verhältnismäßig schnell ohne Bildung eines definierten Zwischenprodukts. Beim Endprodukt der bei 350°C beendeten Zersetzung handelt es sich um Cer(IV)-oxid, wobei die berechnete und gefundene Gewichtsabnahme $\Delta m_{\text{theor.}} = 81,78\%$, $\Delta m_{\text{exp}} = 82,11\%$ beträgt. Das Debyeogramm des bei der thermischen Zersetzung resultierenden Endproduktes stimmt mit dem des Cer(IV)-oxids überein. Das $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 7 \text{B}$ beginnt sich von 70°C an thermisch zu zersetzen, die Zersetzung verläuft ohne Bildung eines Zwischenproduktes und endet bei 280°C mit dem Entstehen von röntgenographisch ermitteltem Cer(IV)-oxid ($\Delta m_{\text{theor.}} = 81,60\%$, $\Delta m_{\text{exp}} = 81,40\%$). Beim $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6 \text{C}$ verläuft die thermische Zersetzung deutlich erst von 138°C an. Im Temperaturintervall von 318–340°C zeigt sich auf der GTA-Kurve ein Plateau, aus der Größe der Gewichtsabnahme kann auf das Entstehen eines Zwischenproduktes mit der Zusammensetzung $\text{CeO}_2 \cdot 2 \text{N}_2\text{O}_4$ ($\Delta m_{\text{theor.}} 75,77\%$, $\Delta m_{\text{exp}} 76,12\%$) geschlossen werden. Im Infrarotabsorptionsspektrum des isolierten Zwischenproduktes finden sich verhältnismäßig wenig ausgeprägte Absorptionsmaxima, aus denen auf Grund von⁷ auf die Gegenwart eines Stickoxids geschlossen werden kann (ν_1 1370 cm^{-1} , ν_5 1720 cm^{-1} , ν_7 405 cm^{-1} , ν_9 1755 cm^{-1} , ν_{12} 730 cm^{-1}). Eine weitere Temperaturerhöhung führt zum Zerfall dieses Zwischenproduktes zum röntgeno-

TABELLE I

Spezifische magnetische Suszeptibilität und molare Leitfähigkeit der untersuchten Substanzen

Verbindung	$\chi \cdot 10^{+6}$ (E.CGSG)	$\lambda, \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{a}$	
		b	c
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2 \text{A}$	–0,25	83,2	140
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6 \text{C}$	–0,47	–	–
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 7 \text{B}$	–0,46	21	28,8
$\text{Ce}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 7 \text{B}$	–0,48	264	–

^a Molare Leitfähigkeit, gemessen in $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ Lösungen. ^b in Nitromethan, ^c in Methylcyanid.

graphisch ermittelten Cer(IV)-oxid ($\Delta m_{\text{theor.}} 88,30\%$, $=m_{\text{exp}} 88,07\%$). Die Zersetzung ist bei der Temperatur von 364°C beendet. Wie aus Tabelle I ersichtlich ist, ist die in $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ Lösungen gemessene molare Leitfähigkeit der beschriebenen Verbindungen sehr niedrig. Für den in Nitromethan gelösten 1 : 1-Elektrolyten wird in der Literatur eine molare Leitfähigkeit in der Nähe von $85 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ angeführt⁸, während sie in Methylcyanidlösung $140-170 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ beträgt^{8,9}. Diesem Wert nähert sich lediglich die molare Leitfähigkeit von $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2 \text{A}$. Nach Mazhar-UI-Haque u.a.¹ handelt es sich bei dieser Substanz auch um einen Nichtelektrolyten, eine Angabe hinsichtlich des Wertes der molaren Leitfähigkeit wird aber von den Autoren nicht angeführt. Die Lösungen dieser Verbindung sind jedoch auf Grund

TABELLE II

Infrarotspektren der untersuchten Substanzen

st Stark, m mittelstark, s schwach, sch Schulter.

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2 \text{A}$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 7 \text{B}$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6 \text{C}$	$\text{Ce}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 7 \text{B}$
730 (st)	715 (m)	715 (m)	620 (s)- $\nu_4 \text{ClO}_4^-$
748 (st)	735 (m)-	720 (st)- $\nu_4 \text{NO}_3^-$	650 (st)- ClO_4
805 (m)- $\nu_6 \text{NO}_3$	742 (m)-	738 (st)	720 (m)
860 (s)	823 (m)- $\nu_6 \text{NO}_3$	765 (st)	740 (m)
935 (s)	915 (m)	770 (m)	810 (m)
1 000 (st)	950 (m)	805 (s)	828 (m)
1 025 (st)- $\nu_2 \text{NO}_3$	970 (m)- $\nu_2 \text{NO}_3$	820 (s)- $\nu_2 \text{NO}_3^-$	925-45 (st, sch)- ClO_4
1 050 (st)- $\nu_{\text{P-O}}$	1 000 (st)- $\nu_{\text{S-O}}$	830 (st)	1 005 (st)- $\nu_{\text{S-O}}$
1 125 (st)	1 028 (st)- $\nu_{\text{S-O}}$	860 (s)	
1 160 (m)	1 290 (st)- $\nu_1 \text{NO}_3$	890 (s)	1 015 (st)- $\nu_{\text{S-O}}$
1 255 (st)- $\nu_1 \text{NO}_3$	1 320 (s)	990 (s)	1 080-1 105 (st)- $\nu_3 \text{ClO}_4^-$
			1 120 (st)- ClO_4
1 280 (st)	1 390 (st)	1 040 (m)	1 270 (m)- ClO_4
1 440 (st)	1 435 (m)	1 050 (m)- $\nu_1 \text{NO}_3^-$	1 293 (m)
1 472 (st)	1 640 (s)	1 110 (m)	1 320 (m)
1 540 (st)- $\nu_2 \text{NO}_3$		1 148 (m)	1 360-70 (m, sch)
1 550 (st)		1 195 (m)	1 410 (m)
		1 208 (m)	1 482 (m)
		1 230 (m)	1 528 (s)
		1 255 (m)	
		1 295 (st)	
		1 323 (st)	
		1 340 (st)	
		1 385 (st)- $\nu_3 \text{NO}_3^-$	
		1 428 (st)	
		1 448 (st)	
		1 478 (st)	
		1 525 (m)	

unserer Beobachtungen und nach¹ unbeständig, ein Umstand, der zu unterschiedlichen Wertangaben der elektrischen Leitfähigkeit führen kann. Beim $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{C}$ konnte zufolge geringfügiger Löslichkeit des Präparats die molare Leitfähigkeit nicht gemessen werden.

Das Infrarotspektrum des von uns hergestellten $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{A}$ (Tab. II) stand in guter Übereinstimmung mit den von Mazhar-Ul-Haque u.a.¹ angeführten Ergebnissen, woraus geschlossen werden kann, daß die Nitratgruppen in dieser Verbindung an das Zentralatom koordiniert sind. Das der P—O-Gruppenschwingung entsprechende Absorptionsmaximum wurde von uns bei der Wellenzahl 1050 cm^{-1} gefunden, während es beim freien Triphenylphosphinoxid bei 1187 cm^{-1} liegt. Die hohe Instabilität des $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 7\text{B}$ bereitete auch bei der Gewinnung und der Interpretations der Infrarotabsorptionsspektren dieser Substanz Schwierigkeiten. Die der S—O-Valenzschwingung entsprechenden Absorptionsmaxima finden sich bei den Wellenzahlen 1028 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} , während beim Dimethylsulfoxid als solchem das einzige Maximum bei der Wellenzahl 1072 cm^{-1} liegt (Lappert und Smith¹⁰ führen es bei 1067 cm^{-1} , Gopalakrishnan und Patel¹¹ für die Nitromethanolösung von Dimethylsulfoxid bei $\approx 1050\text{ cm}^{-1}$ an). Eine analoge Verschiebung dieses Maximums wird beispielsweise von Jain und Rivest¹² für Verbindungen, in denen Dimethylsulfoxid an zweiwertiges Quecksilber koordiniert ist, angeführt. Wie aus Tabelle II ersichtlich ist, finden sich auch im Spektrum von $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 7\text{B}$ die den koordinierten Nitratgruppen entsprechenden Absorptionsmaxima. Das bei 1384 cm^{-1} liegende Maximum könnte nach¹²⁻¹⁶, allerdings im Gegensatz zu dem molaren Leitfähigkeitswert, der Schwingung $\nu_3\text{NO}_3$ zugeschrieben werden, kann aber auch der Schwingung der Methylgruppe des Liganden angehören, wobei das Dimethylsulfoxid als solches ein deutliches Absorptionsmaximum bei 1405 cm^{-1} aufweist. Der Versuch, die Infrarotspektren der Lösungen, in denen sich die zu untersuchende Substanz wie ein Nichtelektrolyt verhält, zu überprüfen, war nicht von Erfolg begleitet, da sämtliche in Frage kommenden Lösungsmittel im Bereich um 1400 cm^{-1} eine ausgeprägte Absorption aufweisen. Im Infrarotabsorptionsspektrum des $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{C}$ befinden sich ausgeprägte, den Schwingungen des Anions NO_3^- entsprechende Maxima. Der Vergleich des beim untersuchten Komplex gewonnenen Spektrums mit dem des 1,10-Phenanthrolins als solchen führt zum Auffinden neuer Absorptionsmaxima im Spektrum von $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{C}$, welche sich bei den Wellenzahlen 860 cm^{-1} , 1195 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} , 1255 cm^{-1} , 1323 cm^{-1} befinden. Da diese Maxima auch im Spektrum des früher untersuchten $\text{CeCl}_3 \cdot \text{OCH}_3 \cdot 2\text{C}$ gefunden wurden¹⁷, kann aus ihnen auf die Phenanthrolinkoordination an das Zentralatom geschlossen werden.

Man kann also folgern, daß im $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{A}$ sowie im $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 7\text{B}$ die Nitratgruppen an das Zentralatom koordiniert sind, wobei bei der ersteren Gruppe diese Schlußfolgerung auch durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde¹; beim $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{C}$ ist das Nitrat offensichtlich ionenmäßig gebunden. Aus der Verschiebung

des Absorptionsmaximums der entsprechenden ν_{P-O^-} , bzw. ν_{S-O} -Schwingung kann ähnlich wie in anderen Fällen^{11,18} auf die Gegenwart Ce—O—P-, bzw. Ce—O—S-Bindung geschlossen werden.

Bei der letzten von uns untersuchten Verbindung handelte es sich um $Ce(ClO_4)_4 \cdot 7 B$. Den vom Cer(IV)-Perchlorat abgeleiteten Verbindungen wurde bisher nur sehr wenig Aufmerksamkeit geschenkt und in der Literatur¹⁹ wurde von uns eine einzige Mitteilung über die Herstellung einer Substanz von der Zusammensetzung $[Ce(D)_3 \cdot (NO_3)_2](ClO_4)_2$ gefunden, wo D Dipyridyl-N,N'-dioxid bezeichnet; das von uns hergestellte Präparat ist bei Normaltemperatur vollkommen beständig. Beim Erhitzen beginnt es sich von 148°C an verhältnismäßig schnell zu zersetzen, von 178°C an ist die Zersetzung mit einer Explosion verbunden. Beim Endpunkt der in nur einer Welle verlaufenden thermischen Zersetzung handelt es sich um Cer(IV)-oxid ($\Delta m_{theor.} = 84,14\%$, $\Delta m_{exp.} = 85,50\%$). Die molare Leitfähigkeit des $Ce(ClO_4)_4 \cdot 7 B$ entspricht ungefähr einem quartären Elektrolyten (nach Workman u.a.⁸ beträgt die molare Leitfähigkeit des 1 : 3-Elektrolyten in Nitromethan $\approx 230-250 \Omega^{-1} cm^2 \cdot mol^{-1}$). Im Infrarotabsorptionsspektrum dieser Verbindung wurden von uns die beiden Wellenzahlen $620 cm^{-1} (\nu_4)$ und $1080-1105 cm^{-1} (\nu_3)$ liegenden Absorptionsmaxima des Anions ClO_4^- gefunden, während Karayannis u.a.²⁰ für das Perchloratanion Absorptionsmaxima bei den Wellenzahlen $1050-1100 cm^{-1} (\nu_3)$ und $620 cm^{-1} (\nu_4)$ anführen. Wie aus dem Gesagten hervorgeht, liegt das der Schwingung ν_3 des Anions ClO_4^- entsprechende Absorptionsmaximum im Bereich der ν_{S-O} -Schwingung. Im Spektrum zeigt sich jedoch ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum auch bei $1005 cm^{-1}$ und $1015 cm^{-1}$, das sich in den Spektren der Verbindungen mit dem koordinierten Dimethylsulfoxid vorfindet. Darüber gelang es nicht, aus den methanolischen Lösungen dieses Präparats, u.zw. weder durch Zusatz von Triphenylphosphinoxid noch von 1,10-Phenanthrolin, Komplexverbindungen des Cer(IV)-perchlorats mit diesen Liganden zu gewinnen; durch Kühlen, bzw. Vakuumverdampfen des Lösungsmittels schieden sich aus den Reaktionsgemischen wiederum die Ausgangskomponenten aus, wodurch die Annahme gerechtfertigt erscheint, daß zumindest ein Teil des Dimethylsulfoxids an das Zentralatom koordiniert ist. Im Infrarotspektrum der untersuchten Substanz befindet sich auch ein bei den Wellenzahlen $1270 cm^{-1} (\nu_8)$, $1120 cm^{-1} (\nu_6)$, $945 cm^{-1}$, $925 cm^{-1} (\nu_2)$, $650 cm^{-1} (\nu_3)$ liegendes Absorptionsmaximum. Nach Hathaway und Underhill²¹ entsprechen diese Maxima der koordinierten ClO_4^- -Gruppe (Symmetrie C_{2v}). Mit Rücksicht auf die Gegenwart des verhältnismäßig stark komplexbildenden Dimethylsulfoxids besteht jedoch die Möglichkeit, daß die beobachtete Spaltung der Absorptionsmaxima durch ein elektrostatisches Feld (site symmetry) hervorgerufen werden kann, ohne daß Bidentatkoordination erfolgen müßte.

Abschließend kann konstatiert werden, daß sämtliche, in dieser Arbeit verwendeten Liganden zur Stabilisierung höherer Oxydationsstufen herangezogen werden können. Beim Triphenylphosphinoxid weist nämlich die P—O-Bindung den Charakter einer

$\sigma P^+ \rightarrow O^-$ -Bindung mit dem bestimmten Grad einer $\pi P \leftarrow O$ -Rückdonation auf. Durch Koordination auf das positiv geladene Zentralatom wird der Induktionseffekt am leicht polarisierbaren Elektronensystem zur dominanten Erscheinung, die zur Verminderung der Frequenz der ν_{P-O} -Valenzschwingung führt. Analog kann die S—O-Bindung in den Sulfoxiden als von der $p\pi-d\pi S^- \leftarrow O^+$ -Bindung überdeckten $\sigma S^+ \rightarrow O^-$ -Bindung verstanden werden. Durch Entstehen der M—O—S-Bindung erfolgt Absinken der Bindungsordnung $p\pi-d\pi S-O$ -Bindung; dieser Umstand führt zum im Infrarotspektrum beobachteten Absinken der S—O-Schwingung. Die Verwendung des 1,10-Phenanthrolins zur Stabilisierung der höheren Oxydationsstufe hängt gleichfalls mit der Fähigkeit des polarisierbaren Elektronensystems des Liganden, die Elektronendichte in der Umgebung des Metallatoms günstig zu beeinflussen, zusammen, es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß von den Lanthaniden O-Liganden deutlich bevorzugt werden und daß deren Substitution durch den N-Liganden in der Regel dann möglich ist, wenn sie gleichzeitig von der Bildung eines weniglöslichen Produktes begleitet wird. Damit hängt offensichtlich der Mißerfolg beim Versuch, die Koordinationsverbindung des vierwertigen Cers mit α -, α' -Dipyridyl zu isolieren, zusammen.

LITERATUR

1. Mazhar-Ul-Haque, Caughlan C. N., Hart F. A., Van Nice R.: *Inorg. Chem.* 10, 115 (1971).
2. Issleib K., Brack A.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 277, 258 (1954).
3. Pitra J., Veselý Z., Kavka F.: *Laboratorní úprava chemikálií a pomocných látek*. Herausgegeben von SNTL, Prag 1969.
4. Selwood P. W.: *Magnetochemistry*. Interscience, New York, London 1956.
5. Loebich O.: *Z. Anal. Chem.* 68, 34 (1926).
6. Jureček M.: *Organická analýza*, II. Teil, S. 172. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1957.
7. Nakamoto K.: *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (Russ. Übersetzung). Mir, Moskau 1966.
8. Workman M. O., Dyer G., Meek D. W.: *Inorg. Chem.* 6, 1543 (1967).
9. Du Bois T. D., Meek D. W.: *Inorg. Chem.* 8, 146 (1969).
10. Lappert M. F., Smith J. K.: *J. Chem. Soc.* 1961, 3224.
11. Gopalakrishnan J., Patel C. C.: *J. Sci. Ind. Res. (India)* 27, 475 (1968).
12. Jain S. C., Rivest R.: *Inorg. Chem. Acta* 3, 552 (1969).
13. Gatehouse B. M., Livingston S. E., Nyholm R. S.: *J. Chem. Soc.* 1957, 4222.
14. Addison C. C., Gatehouse B. M.: *J. Chem. Soc.* 1960, 613.
15. Addison C. C., Simpson W. B.: *J. Chem. Soc.* 1965, 598.
16. Hart F. A., Laming F. P.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27, 1605 (1965).
17. Březina F.: *Monatsh.* 100, 1648 (1969).
18. Popov E. M., Kabačnik M. I., Majanc L. S.: *Uspechi Chim.* 30, 846 (1961).
19. Miller W. V., Madan S. K.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, 3710 (1970).
20. Karayannis N. M., Mikulski C. M., Srocko M. J., Pytlewski L. L.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, 2629 (1970).
21. Hathaway B. J., Underhill A. E.: *J. Chem. Soc.* 1961, 3091.

Übersetzt von K. Grundfest.