

## KOORDINATIONSVERBINDUNGEN DES $\alpha, \alpha'$ -DIPYRIDYL- $N, N'$ -DIOXIDS MIT SALZEN DES VIERWERTIGEN CERS

F. BŘEZINA

*Institut für anorganische und physikalische Chemie,  
Palacký-Universität, 77 147 Olomouc*

Eingegangen am 25. Juni 1973

Es wurden Substanzen mit der Zusammensetzung  $Ce(bpyO_2)_4(NO_3)_4$ ,  $Ce(bpyO_2)_4(ClO_4)_4$ ,  $(HbpyO_2)_2CeCl_6$  und  $Ce(bpyO_2)_2Cl_4$ , ( $bpyO_2 = \alpha, \alpha'$ -Dipyridyl- $N, N'$ -dioxid) isoliert. Es wurde ihre Wärmebeständigkeit untersucht und das vierwertige Cer magnetochemisch nachgewiesen. Auf Grund der Untersuchung der Infrarotspektren wurden Schlüsse hinsichtlich des Koordinationsliganden und des Charakters der  $NO_3^-$ , bzw.  $ClO_4^-$ -Gruppenbindung gezogen.

In den Koordinationsverbindungen ist das vierwertige Cer meistens mit Anionenliganden gebunden. Erst in letzter Zeit wurden seine Verbindungen mit einigen Molekül-Liganden wie beispielsweise 1,10-Phenanthrolin<sup>1,2</sup>, Triphenylphosphinoxid<sup>3</sup> oder Dimethylsulfoxid<sup>4</sup> isoliert. Diese Substanzen wurden durch Reaktion in nichtwäßrigen Lösungsmitteln hergestellt. Beim  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl- $N, N'$ -dioxid ( $bpyO_2$ ) konnte die Bildung relativ stabiler Komplexe auch in wäßrigen Lösungen erwartet werden. Bei der einzigen bisher bekannten Verbindung dieses Liganden mit vierwertigem Cer handelt es sich um das Perchlorat<sup>5</sup>  $[Ce(bpyO_2)_3(NO_3)_2](ClO_4)_2$ . In dieser Arbeit werden die Verbindungen  $Ce(bpyO_2)_4(NO_3)_4$ ,  $Ce(bpyO_2)_4(ClO_4)_4$ ,  $(HbpyO_2)_2CeCl_6$  und  $Ce(bpyO_2)_2Cl_4$  beschrieben.

### EXPERIMENTELLER TEIL

*Chemikalien und Apparate.*  $Ce(IV)$ -oxid war von 99,9% iger Reinheit, sämtliche übrigen verwendeten Chemikalien, das  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl, das Ammoniumhexanitratocerat (Apolda, DDR) und alle anderen verwendeten Chemikalien (Lachema, Brno) waren analysenreine Präparate.  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl- $N, N'$ -dioxid wurde nach der Haginiwa'schen Methode<sup>6</sup> hergestellt.

Die Pulver-Debyeogramme wurden mit Hilfe des Apparates „Mikrometa 2E (Chirana)“ unter Verwendung einer Cu-Anode und eines Ni-Filters bei der K-Serie des Emissionsspektrums entsprechenden Spannung und Stromstärke gewonnen. Die Auswertung wurde unter Verwendung des Komparators „Chirana“ visuell durchgeführt. Die Infrarotabsorptionsspektren wurden mit Hilfe des Apparates „Infrascan“ (Hilger-Watts) mit KBr-Technik und zu Vergleichszwecken auch mittels Zeiss-Spektrometers UR 20 mit Hilfe der Nujol-Methode gewonnen. Die Wärmebeständigkeit wurde mit dem Apparat „Derivatograph“ (MOM, Budapest) untersucht, wobei die Einwaagen 120–140 mg und der Temperaturgradient  $2^\circ C/min$  betragen. Die elektrische Leitfähigkeit wurde in einer Nitromethanlösung ( $5 \cdot 10^{-4} M$ ) bei  $25^\circ C$  mit Hilfe der RLC-Brücke „Tesla TM 393“ gemessen, die magnetische Suszeptibilität mit Hilfe der Magnetwaage vom Typ Curie-Cheneveau bei Raumtemperatur untersucht. Zur Eichung wurden herkömmliche Standardsubstanzen herangezogen<sup>7</sup>.

*Analyse.* Cer wurde mit Ammoniak gefällt und nach Glühen als  $\text{CeO}_2$  gewogen. Die Nitrate wurden mit Hilfe von Nitron, Perchlorat nach Loebich<sup>8</sup>, Chloride nach<sup>9</sup>, Stickstoff mittels der Dumas'schen Methode bestimmt.

#### Herstellung der Präparate

$\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_4(\text{NO}_3)_4$ : In die heiße Lösung von 1,6 g  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl-N,N'-dioxid in 20 ml Wasser wurde festes Ammoniumhexanitratocerat (1,1 g) gestreut. Nach halbstündigem Erhitzen am siedenden Wasserbad wurde die Lösung 3 Stunden bei 0°C belassen und nach Absaugen des ausgeschiedenen Ammoniumnitrats wurde die Mutterlauge unter der Infralampe eingedickt. Nach Erkalten schied sich aus ihr Kristalle des Produktes aus, die abgesaugt und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet wurden.

$\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_4(\text{ClO}_4)_4$  schied sich durch Zugabe von 0,45 g festem Ammonjumperchlorat in die siedende Ammoniumhexanitratoceratlösung (0,55 g), die mit  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl-N,N'-dioxid gemischt war, ab (Molverhältnis  $\text{Ce}^{4+} : \text{bpyO}_2 : \text{ClO}_4^- = 1 : 4 : 4$ , gelöst in 25 ml Wasser). Der ausgeschiedene Niederschlag wurde noch eine halbe Stunde am siedenden Wasserbad belassen und dann eine halbe Stunde sukzessive auskühlen gelassen, worauf er abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann auf oben angeführte Weise getrocknet wurde.

$(\text{HbpyO}_2)_2\text{CeCl}_6$ : 1,1 g Ammoniumhexanitratocerat wurde in  $\text{CeO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  überführt. Es wurde in trockenem Methanol suspendiert, worauf die Suspension mit trockenem Chlorwasserstoff durchperlt wurde. Die entstandene  $\text{H}_2\text{CeCl}_6$ -Lösung wurde mit der frisch hergestellten  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl-N,N'-dioxid-Lösung (0,75 g in 80 ml trockenem Methanol) gemischt und das Reaktionsgemisch 15 min mit Stickstoff durchperlt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemischen auf -4°C wurde die ausgeschiedene Substanz abgesaugt, über einer Fritte mit Dioxan und Petroläther gewaschen und im Vakuumexsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet.

$\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_2\text{Cl}_4$ : Der Lösung von 0,35 g  $(\text{HbpyO}_2)_2\text{CeCl}_6$  in 40 ml trockenem Methanol wurden 0,20 g  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl-N,N'-dioxid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde nach halbstündigem Mischen bei Raumtemperatur auf -4°C abgekühlt und nach Absaugen des

TABELLE I

Charakteristik der isolierten Präparate

Substanz	% Ce berechnet gefunden	% X <sup>a</sup> berechnet gefunden	% N berechnet gefunden	$\lambda$ $\Omega^{-1} \text{cm}^2$ $\text{mol}^{-1}$	X · 10 <sup>6</sup> E.CGSM
$\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_4(\text{ClO}_4)_4$	10,86	30,82	—	320	-0,52
	11,42	31,30			
$\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_4(\text{NO}_3)_4$	12,48	21,74	14,74	—	-0,45
	12,20	22,23	14,59		
$(\text{HbpyO}_2)_2\text{CeCl}_6$	19,16	29,10	7,66	179	-0,58
	19,20	28,87	7,70		
$\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_2\text{Cl}_4$	21,28	21,54	8,51	57,6	-0,40
	20,98	21,14	8,10		

<sup>a</sup> X =  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , Cl.

nichtungsesetzten Rückstandes wurde die Mutterlauge mit 100 ml Äther gefällt. Der ausgeschiedene orangefarbene Niederschlag wurde zwei Stunden gemischt, dann auf 0°C abgekühlt, abgesaugt und über einer Fritte mit Tetrahydrofuran und Petroläther gewaschen. Die Analysenergebnisse aller isolierten Substanzen zusammen mit den Angaben über ihre magnetische Suszeptibilität und mit den Werten der Molleitfähigkeit sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Erfolglos blieben Versuche hinsichtlich der Isolierung der vom Cer(IV)-rhodanid abgeleiteten Koordinationsverbindungen. Die Gegenwart des Rhodanids im Reaktionsgemisch führte stets zur Reduktion des vierwertigen Cers.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Sämtliche isolierten Substanzen sind diamagnetisch und dies kann als Beweis angesehen werden, daß sie nur vierwertiges Cer enthalten. Ihre Debyeogramme sind in Tabelle II angeführt. Hinsichtlich der Temperatur ist das Perchlorat, dessen Zersetzung erst von der Temperatur 260°C an beginnt und dann aber stark explosiv verläuft, am beständigsten. Das Nitrat des  $Ce(bpyO_2)_4(NO_3)_4$  beginnt sich von 153°C an zu zersetzen, von 270°C an tritt jedoch ausgeprägte Zersetzungsbeschleunigung ein. Beide Chlorverbindungen beginnen sich bereits bei der Temperatur von 80°C zu zersetzen. Beim Hexachlorcerat erfolgt von 160°C an markante Zersetzungsbeschleunigung, beim Cer(IV)-chlorid tritt rapide Zersetzung bei 280°C ein. Bei den Endprodukten der thermischen Zersetzung sämtlicher untersuchter Substanzen handelt es sich um Cer(IV)-oxid (röntgenographisch kontrolliert). Wie aus dem

TABELLE II

Werte der Netzebenenabstände der Komplexe

$Ce(bpyO_2)_4(ClO_4)_4$		$Ce(bpyO_2)_4(NO_3)_4$		$(HbpyO_2)_2CeCl_6$	
<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
6,15	3	7,03	2	5,91	3
4,31	3	5,91	3	5,22	2
3,71	3	4,82	1	3,95	1
3,43	1	4,31	3	3,49	3
3,02	2	3,65	2	3,13	2
2,64	2	3,35	2	2,71	2
2,38	1	3,02	1	2,49	1
2,10	1	2,58	3	2,18	1
1,62	1	2,19	2	1,99	1
		1,81	2	1,83	1
		1,56	1		

Intensitätsskala: 3 = Maximum, 1 = Minimum;  $Ce(bpyO_2)_2Cl_4$  ist röntgenamorph.

TABELLE III

Infrarotabsorptionsspektren der Komplexe  
sch Schwach, m mittelstark, st stark.

bpyO <sub>2</sub> = L	CeL <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	CeL <sub>4</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	(HL) <sub>2</sub> CeCl <sub>6</sub>	CeL <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>
470(sch) $\nu_{16b}$		495(sch) 510(sch)	508(sch)	490(m)
520(sch)	520(sch)	525(sch)		523(m)
530(sch)	545(m)	540(m) 558(sch)	547(sch) 570(sch)	543(m)
585(st) $\nu_{6a}$	585(st)		582(sch)	
	595(m)	593(m)		593(st)
635(sch)	643(sch) 718(sch)	627(m) 720(sch)	612(sch) 710(m)	720(sch)
727(sch) CH—	737(m)	738(sch)	728(sch) 742(m)	737(sch)
770(st) $\nu_{11}$	775(st)	777(st) 797(sch)	782(st)	778(st)
841(st) NO def	837(st)	832(st)	840(m)	840(m)
854(st)	852(st)	845(st)		852(m)
895(sch)	895(sch)	890(sch)	920(m)	
963(m)	965(sch)	960—70(sch)	972(m)	
985(sch)				
1 025(st)	1 025(m) 1 040(m) 1 058(sch)		1 035(sch)	1 040(sch)
1 100(sch)	1 108(sch)	1 090(st)		1 108(sch)
1 120(sch)	1 125(sch)	1 116(st)	1 128(m)	1 125(sch)
1 150(m)	1 150(sch) 1 165(sch) 1 205(st)			1 160(sch)
i 220(sch)	1 225(st)	1 216(st)	1 215(m)	
1 257(st) } N—O val	1 248(st)		1 250(m)	1 240(st)
1 263(st) }	1 255(st)	1 263(sch)	1 265(m)	1 263(m)
1 300(m)	1 340(st) 1 385(st)	1 314(sch)	1 300(st)	
1 435(st)	1 435(st)	1 432(st) 1 450(sch)	1 425(st)	1 430(st)
1 480(st)	1 480(st)	1 482(st)	1 472(st)	1 480(st)
b. 1 505(sch)				

Die Absorptionsmaxima des  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl-N,N'-dioxids wurden nach<sup>10</sup> zugeordnet.

Charakter der GTA-Kurven geschlossen werden kann, bilden sich bei dieser Zersetzung keine definierten Zwischenprodukte.

Die Infrarotabsorptionsspektren der Präparate sind in Tabelle III angeführt. Im Nitratspektrum können die von der Gegenwart des  $\text{NO}_3^-$ -Anions zeugenden Maxima bei der Wellenzahl  $737\text{ cm}^{-1}$  (m)  $-\gamma_4$  (überdeckt von der Ligandenschwingung),  $837\text{ cm}^{-1}$  (st)  $-\nu_2$  - (überdeckt von der Deformationsschwingung N—O-Liganden),  $1040\text{ cm}^{-1}$  (m)  $-\gamma_1$ ,  $1385\text{ cm}^{-1}$  (st)  $-\gamma_3$  gefunden werden. Es kann auch die Möglichkeit im voraus nicht ausgeschlossen werden, daß ein Teil der Nitratgruppen am Zentralatom koordiniert ist, leider sind jedoch die Absorptionsmaxima der ggf. koordinierten Nitratgruppen durchwegs durch Maxima des  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl-N,N'-dioxids überdeckt. Da jedoch diese Substanz in nichtwäßrigen Lösungsmitteln schlecht löslich ist, konnten die Schlußfolgerungen aus der Untersuchung der Infrarotspektren nicht bestätigt, bzw. von der Leitfähigkeitsmessung nicht ergänzt werden. Die der Valenzschwingung der N—O-Gruppe des  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl-N,N'-dioxids entsprechenden Absorptionsmaxima finden sich bei den Wellenzahlen  $1205\text{ cm}^{-1}$  (st),  $1225\text{ cm}^{-1}$  (st),  $1255\text{ cm}^{-1}$  (st) während das nichtkoordinierte  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl-N,N'-dioxid sie auf Grund unserer Messung bei  $1263\text{ cm}^{-1}$  (st) und  $1257\text{ cm}^{-1}$  (st) zeigt. Den N—O-Deformationsschwingungen entsprechen die Absorptionsmaxima bei  $852\text{ cm}^{-1}$  (st) und wahrscheinlich bei  $837\text{ cm}^{-1}$  (st) (wird mit  $\gamma_2$  der  $\text{NO}_3^-$ -Schwingung überdeckt), wenn sie im  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl-N,N'-dioxid als solchem bei  $854\text{ cm}^{-1}$  (st) und  $841\text{ cm}^{-1}$  (st) gefunden werden. Eine analoge, ggf. durch Spaltung verursachte Verschiebung der Absorptionsmaxima wurde beispielsweise von Madan und Mitarbeiter<sup>10,11</sup> beobachtet und als Folge der  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl-N,N'-dioxidkoordination mittels der Sauerstoffatome angenommen. Beim Perchlorat finden sich die den Schwingungen des  $\text{ClO}_4^-$ -Ions entsprechenden Absorptionsmaxima (Symmetrie  $T_d$ ) bei den Wellenzahlen  $627\text{ cm}^{-1}$  (m)  $-\gamma_4$  und  $1090\text{ cm}^{-1}$  (st)  $-\gamma_3$ , der N—O-Valenzschwingung des  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl-N,N'-dioxids entsprechen die Maxima bei der Wellenzahl  $1216\text{ cm}^{-1}$  (st) und  $1263\text{ cm}^{-1}$  (sch), der Deformationsschwingung schließlich die Maxima bei  $845\text{ cm}^{-1}$  (st) und  $832\text{ cm}^{-1}$  (st). Es kann demnach angenommen werden, daß  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl-N,N'-dioxid an das vierwertige Cer koordiniert ist, während die Perchlorate ionenmäßig gebunden sind. Dieser Schluß steht in Übereinstimmung (Tab. I) mit dem Molleitfähigkeitswert<sup>12</sup>. Bei den Chlorverbindungen kann aus den Änderungen der N—O-Valenzschwingungen auf die Einflußnahme dieser Gruppe auf die  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl-N,N'-dioxidbindung, nicht aber auf den Charakter der Chlorbindung geschlossen werden. Wie die Molleitfähigkeitswerte zeigen, ist das Präparat mit der Zusammensetzung  $(\text{HbpyO}_2)_2\text{CeCl}_6$  wie ein 1 : 2-Elektrolyt<sup>13</sup> gespalten, der Molleitfähigkeitswert des Chlorids  $\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_2\text{Cl}_4$  ist niedriger, als dem binären Elektrolyten entspricht<sup>14</sup>. Es kann also angenommen werden, daß die Substanz mit der Zusammensetzung  $(\text{HbpyO}_2)_2\text{CeCl}_6$  das Hexachlorocer(IV)-anion enthält, in dem Cer präzise die Zahl sechs aufweist. Beim Perchlorat und offensichtlich auch beim Chlorid kann dem Cer die Koordinationszahl

acht zugesprochen werden und lediglich beim Nitrat kann die Frage nicht verlässlich beantwortet werden.

Wie also abschließend festgestellt werden kann, gestattet die Bereitschaft, mit der das vierwertige Cer Komplexverbindungen mit O-Liganden bildet, bei der Verwendung des chelatbildenden  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl-N,N'-dioxids die Isolierung von Koordinationsverbindungen dieses Molekülliganden auch aus wäßrigen Lösungen. Bei Chlorverbindungen mußte jedoch wiederum in nichtwäßrigen Lösungen gearbeitet werden, da das Hexachlorocerat in Wasser einem Zersetzungs-Redoxprozeß unterliegt.

## LITERATURA

1. Březina F.: *Monatsh.* 100, 1684 (1969).
2. Březina F.: *Z. Chem.* 13, 383 (1973).
3. Březina F.: diese Zeitschrift 37, 3174 (1972).
4. Březina F.: diese Zeitschrift 36, 2889 (1971).
5. Miller V. W., Madan S. K.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, 3710 (1970).
6. Haginiwa J.: *J. Pharm. Soc. Japan* 75, 731 (1955); *Chem. Abstr.* 50, 3435 (1956).
7. Selwood P. W.: *Magnetochemistry*, S. 127. Interscience, New York, London 1956.
8. Loebich O.: *Z. Anal. Chem.* 68, 34 (1926).
9. Přebil R.: *Komplexony v chemické analýze*, S. 300. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1957.
10. Mchš D. M., Madan S. K.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30, 3017 (1968).
11. Miller V. W., Madan S. K.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31, 1427 (1969).
12. Geary W. J.: *Coord. Chem. Rev.* 7, 81 (1971).
13. Du Bois T. D., Meek D. W.: *Inorg. Chem.* 8, 146 (1969).
14. Workman M. O., Dyer G., Meek D. W.: *Inorg. Chem.* 6, 1543 (1967).

Übersetzt von K. Grundfest.