

Mitteilung aus dem Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Danzig

## Magnetochemische Untersuchungen, XIV<sup>1)</sup>

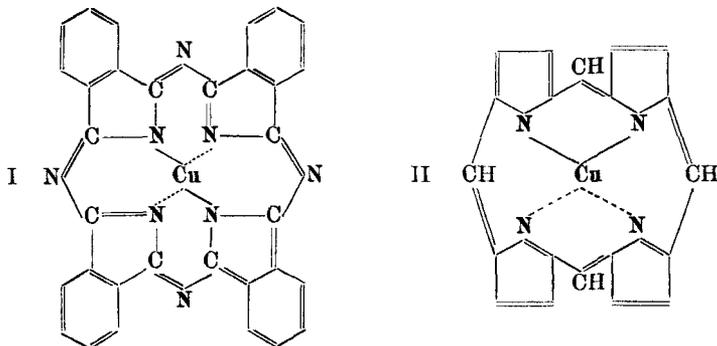
### Das magnetische Verhalten einiger Schwermetallverbindungen des Phthalocyanins

Von Li Klemm und Wilhelm Klemm

(Eingegangen am 18. März 1935)

#### I. Allgemeines und Problemstellung

Kürzlich ist von R. P. Linstead und Mitarbeitern<sup>2)</sup> eine neue Klasse von tief farbigen Stoffen entdeckt worden, die Phthalocyanine, von denen z. B. der Kupferverbindung die Formel I zuzuteilen ist. Die Schwermetallverbindungen des Phthalo-



cyanins zeichnen sich durch eine außerordentliche Beständigkeit aus. So läßt sich z. B. das Kupfersalz  $\text{CuC}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8$  sowohl im Hochvakuum wie im indifferenten Gasstrom unzersetzt sublimieren, wobei man Hartglas oder Quarz verwenden muß,

<sup>1)</sup> XIII.: P. Henkel u. W. Klemm, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **222**, 73 (1935).

<sup>2)</sup> R. P. Linstead u. Mitarb., Journ. chem. Soc., London 1016 ff. (1934).

weil Thüringer Glas die erforderlichen hohen Temperaturen nicht aushält. Gegen schmelzendes Alkali sind die Verbindungen ebenfalls indifferent. Auch konz. Schwefelsäure wirkt in der Kälte auf das Zink-, Kupfer-, Nickel-, Kobalt- und Eisensalz nur lösend, ohne daß das Metall entzogen wird; beim Magnesium dagegen — und wie wir feststellen konnten auch beim Mangan — wird das Metall durch konz. Schwefelsäure schon bei Zimmertemperatur herausgelöst.

Nun bestehen, wie Linstead bereits hervorhebt, sehr enge Beziehungen zwischen den Phthalocyaninen und den Porphyrinen (II). Da wir gemeinsam mit Herrn Treibs, München, eine Untersuchung über das magnetische Verhalten der Porphyrin-Komplexsalze begonnen haben, haben wir auch die Phthalocyanin-Komplexe auf ihr magnetisches Verhalten untersucht, und zwar aus folgenden Gründen. Nach dem eben geschilderten chemischen Verhalten ist anzunehmen, daß bei den gegen Schwefelsäure beständigen Metallverbindungen eine andere, festere Art der Bindung des Metalls vorliegt als im Magnesium- und Mangansalz. Die nächstliegende Annahme ist die, daß beim Magnesium- und Mangansalz Metallionen vorliegen, während bei den anderen Salzen das Metall durch Atombindungen gebunden ist. Diese Annahme läßt sich auf magnetischem Wege prüfen.

Über das, was bei den magnetischen Messungen zu erwarten war, gibt die Tab. I Auskunft. Sie ist unter folgenden Voraussetzungen berechnet. Spalte 3 zeigt zunächst die effektiven Bohrschen Magnetonen  $n_B$  (bzw. die bei Zimmertemperatur zu erwartenden  $\chi_g \cdot 10^6$ -Werte) unter der Annahme, daß Ionen vorliegen. Die Momente der Ionen sind aus Untersuchungen an Salzen und wäßrigen Lösungen hinreichend genau bekannt.

Für die Berechnung des Magnetismus unter der Voraussetzung, daß Atombindungen vorliegen, ergeben sich zwei Möglichkeiten. Einmal kann dann Diamagnetismus vorliegen, wenn sich aus den Außenelektronen des Zentralions und den von den Stickstoffatomen gelieferten Elektronen eine „Zwischenelektronenschicht“ von achtzehn Elektronen bildet<sup>1)</sup>; ein mehr oder weniger von je einem Elektron liefert dann einen Para-

<sup>1)</sup> Näheres vgl. dazu u. a. W. Klemm, H. Jacobi u. W. Tilk, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. 201, 1 (1931).

magnetismuswert, wie er dem Spinmoment dieses freien Elektrons entspricht. Diese Berechnungsart ist in Spalte 4 durchgeführt. Sie gestaltet sich etwa folgendermaßen: Das  $Zn^{2+}$ -Ion selbst besitzt 10 Außenelektronen. Für die gemeinsame Bindung liefert jedes der 4 Stickstoffatome je 2 Elektronen. Insgesamt befänden sich damit in der Zwischenschicht  $10 + 8 = 18$  Elektronen; die Verbindung muß also nach unserer Voraussetzung diamagnetisch sein. Beim Kupfersalz ergäben sich dementsprechend  $9 + 8 = 17$  Elektronen, also ein Elektron zu wenig; es ist demnach Paramagnetismus zu erwarten. Weitere Werte vgl. Spalte 4.

Tabelle I

1	2	3	4	5
Verbindung	Elektronen in der „Zwischenschicht“	Berechnete Magnetismuswerte <sup>1)</sup>		
		für Ionenbindung	für Atombindung	
			a)	b)
Mn-Phthalocyanin	$5 + 8 = 13$	5,9 ( +25)	5,91 (+25)	3,88 (+11)
Fe- „	$6 + 8 = 14$	5,5 ( +21)	4,90 (+17,5)	2,83 (+ 5,5)
Co- „	$7 + 8 = 15$	$\sim 5$ ( $\sim +18$ )	3,88 (+11)	1,73 (+ 1,7)
Ni- „	$8 + 8 = 16$	$\sim 3,2$ ( $\sim + 7,2$ )	2,83 (+ 5,5)	0 ( - 0,5)
Cu- „	$9 + 8 = 17$	1,9 ( + 2,2)	1,73 (+ 1,7)	1,73 (+ 1,7)
Zn- „	$10 + 8 = 18$	0 ( - 0,5)	0 ( - 0,5)	0 ( - 0,5)

Nun ist von L. Pauling<sup>2)</sup> gezeigt worden, daß bei ebener Anordnung der Liganden um ein Zentralatom auch dann Diamagnetismus auftreten kann, wenn nicht achtzehn, sondern sechzehn Elektronen in der Zwischenschicht vorhanden sind. Diese Voraussage ließ sich z. B. beim Nickel-Diacetyldioxim bestätigen<sup>3)</sup>. Legt man diese Theorie zugrunde (vgl. Spalte 5), so ergibt sich für das Nickel-Phthalocyanin Diamagnetismus und für die übrigen Metallverbindungen Paramagnetismus<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Die erste Zahl bedeutet die effektiven Bohrschen Magnetonen, die zweite den bei Zimmertemperatur zu erwartenden Wert für die Suszeptibilität pro Gramm ( $\chi_v \cdot 10^6$ ); dabei ist der Diamagnetismus der organischen Substanz schon berücksichtigt.

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1391 ff. (1931).

<sup>3)</sup> Vgl. dazu z. B. W. Klemm, H. Jacobi u. W. Tilk, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. 201, 20 (1931).

<sup>4)</sup> Mit Ausnahme des Zinksalzes, weil sich hier die Spins der beiden überzähligen Elektronen gegenseitig wegkompensieren.

Es ist demnach zu prüfen, ob die gefundenen Magnetismuswerte besser den Spalten 3, 4 oder 5 entsprechen. Wie man aus der Tab. I ersieht, sind die Unterschiede zwischen den Spalten 3 und 4 oft gering; eine eindeutige Entscheidung ist daher schwierig. Dagegen ist zwischen 3 und 4 einerseits, 5 andererseits namentlich beim Nickelsalz, aber auch bei der Kobalt-, Eisen- und Manganverbindung, eine eindeutige Entscheidung ohne weiteres möglich. Wir haben daher A) das magnetische Verhalten des Nickel-Phthalocyanins geprüft und B) zur weiteren Klärung der hier vorliegenden Verhältnisse noch orientierende Messungen an den Verbindungen des Kupfers, Kobalts, Eisens und Mangans durchgeführt.

## II. Messungsergebnisse

Bei der Herstellung der Präparate folgten wir der Angabe der englischen Autoren, d. h. wir schmolzen o-Cyan-Benzamid mit den betreffenden Metallen oder ihren Oxyden, Sulfiden oder Carbonaten zusammen. Die so erhaltenen Rohprodukte wurden gründlichst mit Alkohol extrahiert und dann durch Lösen in kalter konz. Schwefelsäure und Wiederausfällen der filtrierten Lösung mit Eiswasser gereinigt.

A) Die Messungsergebnisse waren für die Nickelverbindung die folgenden. Schon bei einem Rohpräparat, das 9,6% Nickel enthielt (ber. 10,1%)<sup>1)</sup>, fanden wir den erwarteten Diamagnetismus ( $\chi_g = -0,30 \cdot 10^{-6}$ ). Nach dem Umkrystallisieren dieses Präparates erhielten wir einen noch etwas höheren Diamagnetismuswert ( $-0,40 \cdot 10^{-6}$ ); dabei war allerdings der Nickelgehalt auf 9,2% gesunken.

Obwohl die erhaltenen Präparate etwas zu wenig Nickel enthielten<sup>2)</sup>, haben wir uns hier mit diesen Ergebnissen begnügt. Sie beweisen eindeutig, daß die in der Spalte 5 der Tab. I niedergelegte Auffassung über den Aufbau der Nickelverbindung richtig ist. Es liegen also hier, ähnlich wie im Nickeldiacetyldioxim, Atombindungen zwischen dem Nickel und allen vier Stickstoffatomen vor, die

<sup>1)</sup> Für die Ausführung der zahlreichen analytischen Bestimmungen danken wir Herrn Dr. W. Tilk herzlich.

<sup>2)</sup> Ein Versuch, die Ni-Verbindung durch Hochvakuum-Sublimation zu reinigen, scheiterte, da sich dabei in geringer Menge eine ferromagnetische Verunreinigung bildete.



bisherigen Messungsreihen zwei Beispiele. Man sieht, daß in beiden Fällen die  $\chi_g$ -Werte mit erneutem Umkrystallisieren sehr stark abfallen. Da die niedrigsten Werte aber auch noch feldstärkenabhängig sind, sind auch sie noch als Maximalwerte anzusprechen.

Tabelle II

Substanz	Vorbehandlung	Metall-Gehalt in %	$\chi_g \cdot 10^6$ bei $H_{\max}$ . in Oersted	
			2100	3700
Kobalt- Phthalocyanin: ber. 10,3% Co	aus $H_2SO_4$ -Lösung gefällt	10,7	3,93	3,74
	nochmals umgefällt	—	3,11	3,11
	„ „	10,5	2,47	2,36
Eisen- Phthalocyanin: ber. 9,8% Fe	aus $H_2SO_4$ -Lösung gefällt	9,1	6,86	6,16
	nochmals umgefällt	9,4	3,92	3,78
	„ „	9,8	2,66	2,43

Bei diesen Verbindungen sind also ferromagnetische Verunreinigungen vorhanden, die sich nur sehr schwer entfernen lassen. Da das Kobaltsalz aus dem etwas ferromagnetischen Kobaltoxyd, das Eisensalz aus dem sehr stark ferromagnetischem Eisen hergestellt war, lag die Vermutung nahe, daß diese Ausgangsstoffe bei den Reinigungsprozessen nicht restlos entfernt waren. Daher haben wir neue Präparate aus den Sulfiden hergestellt, die ja nur sehr schwach magnetisch sind. Das Ergebnis war jedoch in keiner Weise verändert. Möglicherweise bilden sich die ferromagnetischen Verunreinigungen bei den Reinigungsoperationen immer wieder neu. Ebe man daher endgültige Werte für diese Verbindungen angeben kann, wird man die Reinigungsmethoden verfeinern müssen. Damit sind wir beschäftigt.

Trotz der experimentell noch mangelhaften Ergebnisse können wir jedoch schon einige wesentliche Folgerungen ziehen. Vergleicht man die Werte der Tab. II mit den Spalten 3, 4 und 5 der Tab. I, so erkennt man, daß die Spalte 3 unter allen Umständen auszuschließen ist. Salzartige Bindung des Kobalts und Eisens ist also ganz sicher nicht vorhanden.

Aber auch das bei der Nickelverbindung bewährte Schema 5 scheint hier nicht ausreichend. Noch einigermaßen der Theorie entsprechend liegen die Verhältnisse bei der Kobaltverbindung. Das Präparat mit dem niedrigsten Magnetismuswert führt hier bei Zimmertemperatur bei den Meßfeldstärken von 2100 bzw. 3700 Oersted zu „effektiven“ Momenten von 2,00 bzw. 1,98 Bohrschen Magnetonen, während die Theorie 1,73 verlangt. Da das Präparat offenbar noch eine ferromagnetische Verunreinigung enthält, ist die Abweichung im richtigen Sinne. Noch

besser ist die Übereinstimmung bei  $-78^{\circ}$  (1,84 bzw. 1,81 Magnetonen). Aber bei  $-183^{\circ}$  erhielt man nur 1,47 bzw. 1,45 Magnetonen, d. h. einen deutlich zu niedrigen Wert, der nicht ohne weiteres zu erklären ist. Wir müssen also sagen, daß — soweit man es bisher übersehen kann — das Verhalten der Kobaltverbindung von der Theorie nur in erster Näherung wiedergegeben wird.

Ganz versagt das Schema der Spalte 5 für die Eisenverbindung. Das Präparat mit dem niedrigsten Magnetismus führte hier bei verschiedenen Temperaturen zu folgenden effektiven Momenten:

$t^{\circ}$	$H_{\max.}$ in Oersted		
	2100	3700	
+ 17	2,06	1,98	} Bohrsche Magnetonen
- 78	1,85	1,80	
-183	1,62	1,58	

In keinem Falle wird also der von der Theorie geforderte Wert (2,83 Magnetonen) auch nur einigermaßen erreicht. Das Verhalten ist also sicherlich komplizierter als dem einfachen Paulingschen Schema entspricht.

3. Beim Mangan erhielten wir aus sehr reinem Metall leicht und reproduzierbar schwarz-grüne Präparate, deren Mangangehalt zwischen 8,0 und 8,4% lag, während die Theorie 9,7% verlangt. Diese Manganverbindungen unterscheiden sich von den übrigen Verbindungen, wie bereits erwähnt, grundlegend dadurch, daß man sie nicht aus Schwefelsäure umfällen kann; der beim Aufgießen der Lösung auf Eis erhaltene blaugrüne Niederschlag ist ebenso wie bei der Magnesiumverbindung metallfrei. Diese Sonderstellung des  $Mn^{2+}$ -Ions gegenüber den  $Fe^{2+}$ -,  $Co^{2+}$ - usw. Ionen entspricht vielfachen anderen Erfahrungen<sup>1)</sup>.

Es scheint nicht unwahrscheinlich, daß dieses besondere Verhalten des Mangan-Phthalocyanins dadurch bewirkt ist, daß das Metall darin, wie in der Magnesiumverbindung, als Ion gebunden ist. Unsere bisherigen magnetischen Messungen haben allerdings noch keine Entscheidung bringen können, da wir vorläufig nur Rohprodukte untersuchen konnten. Diese ergaben alle von der Feldstärke und Temperatur unabhängige Momente von 4,7—4,9 Magnetonen. Wie die Tab. I zeigt, ist das aber gerade ein Mittelwert zwischen den Spalten 3 und 5. Für die endgültige Klärung dieser Frage ist also auch hier Voraussetzung, daß es uns gelingt, eine wirksame Reinigungsmethode zu finden.

<sup>1)</sup> Vgl. W. Klemm u. W. Biltz, Ztschr. Elektrochem. 39, 597 (1933) sowie W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig 1934, S. 137ff.

Zusammenfassend läßt sich also folgendes sagen:

Für das Nickel-, Kobalt- und Eisen-Phthalocyanin ist durch magnetische Messungen sicher bewiesen, daß das Metall nicht in salzartiger Form vorliegt. Nach dem chemischen Verhalten ist dies Ergebnis auch auf die Kupfer- und Zinkverbindung zu übertragen.

Eine Ausnahmestellung nimmt dagegen in dieser Reihe das Mangansalz ein, das — ebenso wie das Magnesiumsalz — das Metall viel weniger fest gebunden enthält.

Das magnetische Verhalten des Nickel- und Kupfer-Phthalocyanins ist experimentell und theoretisch als geklärt anzusehen. Dagegen ist für die restlose Aufklärung der Verhältnisse bei der Kobalt-, Eisen- und Manganverbindung die Herstellung von noch weitergehend gereinigten Präparaten Voraussetzung.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Gesellschaft der Freunde der Technischen Hochschule Danzig danken wir für materielle Unterstützung der vorliegenden Untersuchung.