

Mitteilung aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen
Hochschule Danzig

Magnetochemische Untersuchungen, XXXV¹⁾

Schwermetallkomplexe des Phthalocyanins

Von **Heinz Senff**²⁾ und **Wilhelm Klemm**

(Eingegangen am 2. Oktober 1939)

I. Komplexe mit der Koordinationszahl 4

Vor einigen Jahren haben L. Klemm und W. Klemm einige vorläufige Untersuchungen über das magnetische Verhalten von Phthalocyanin-Komplexen mitgeteilt, die den Zweck hatten, die Art der Bindung des Zentralatoms in diesen Verbindungen aufzuklären³⁾.

Es war damals festgestellt worden, daß die Nickelverbindung ein diamagnetischer Durchdringungskomplex ist. Dagegen konnte die Art der Bindung bei der Kobalt-, der Eisen- und der Manganverbindung nicht völlig aufgeklärt werden. Wir haben inzwischen diese Untersuchung weiter fortgeführt und hatten dabei recht große Schwierigkeiten zu überwinden. Es zeigte sich nämlich, daß man beim Umkrystallisieren der Verbindungen aus Lösungsmitteln, sei es konz. Schwefelsäure oder Chlornaphthalin, von Präparat zu Präparat etwas wechselnde Suszeptibilitäten erhielt. Hand in Hand damit ging, daß die Präparate hartnäckig etwas Lösungsmittel festhielten. Diese Reste ließen sich nur durch Erhitzen auf höhere Temperaturen austreiben, wobei meist geringe Zersetzungen unter Bildung ferromagnetischer Verunreinigungen nicht zu vermeiden waren. Da, wie wir später zeigen werden, die Verbindungen dieser Kom-

¹⁾ XXXIV vgl. H. Bommer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45, 357 (1939).

²⁾ D 86.

³⁾ Vgl. L. Klemm u. W. Klemm, J. prakt. Chem. [2] 143, 82 (1935).

plexe mit Pyridin ein stark verändertes magnetisches Verhalten zeigen, ist anzunehmen, daß die Schwermetallkomplexe auch mit anderen Lösungsmitteln ähnliche Verbindungen bilden, von denen Reste erhalten bleiben, so daß das magnetische Verhalten verändert wird.

Wir haben daher für die weitere Reinigung der Komplexe auf das Umkrystallisieren ganz verzichtet und die Präparate durch Sublimation im Hochvakuum gereinigt. Dabei erhielt man beim Mangan- und Vanadin-Komplex ohne Schwierigkeit feldstärken-unabhängige Präparate. Dagegen glückte es beim Kobalt nur in wenigen Fällen, beim Eisen sogar nur einmal, Präparate zu erhalten, die frei von ferromagnetischen Verunreinigungen waren. Die Ergebnisse der Messungen an diesen sublimierten Präparaten zeigt Tab. 1.

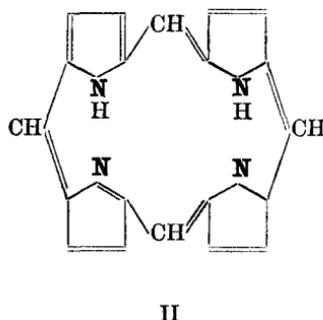
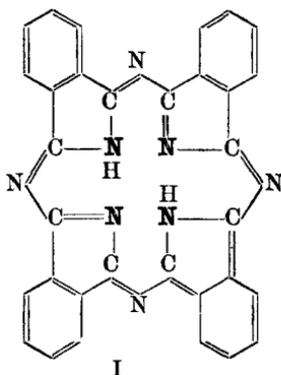
Tabelle 1
Gefundene Suszeptibilitäten

	$t \text{ } ^\circ \text{C}$	$\chi_v \cdot 10^{-6}$ gefunden:			
		I	II	III	Mittelwert
$\text{CoC}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8$	+ 20	+ 2,93	+ 2,80	—	+ 2,9
	-183	+ 10,0	+ 9,5	—	+ 9,8
$\text{FeC}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8$	+ 20	+ 10,5	—	—	+ 10,5
	-183	+ 32,3	—	—	+ 32
$\text{MnC}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8$	+ 20	+ 15,5	+ 14,7	+ 14,0	+ 15
	- 78	—	—	+ 19,8	$\sim + 21$ ¹⁾
	-183	+ 62,0	+ 62,0	+ 56,8	+ 61
$\text{VOC}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8$	+ 20	+ 1,6 ₃	—	—	+ 1,6
	-183	+ 6,3 ₅	—	—	+ 6,4

Auswertung der Messungen: Zur Erörterung steht die Frage, ob das Schwermetallatom in der Komplexverbindung durch Ionen-Dipol-Bindung gebunden ist (normaler Komplex) oder ob ein Durchdringungskomplex vorliegt, bei dem das Schwermetallatom mit den Liganden durch echte Atombindungen verbunden ist. Die vier Stickstoffatome, die in dem hier vorliegenden Ringsystem (I) vorhanden sind, liegen ebenso wie in dem ganz ähnlichen Porphyrinsystem (II) in einer Ebene.

¹⁾ Da die Werte für Präparat III durchweg etwas niedriger liegen, wurde der an diesem Präparat bei -78° gemessene Wert etwas erhöht.

Daher sollten nach Pauling Durchdringungskomplexe, in denen nur diese vier Stickstoffatome an das Zentralatom gebunden



sind, die in Spalte 3 der Tab. 2 unter Koordinationszahl 4 (KZ = 4) verzeichneten magnetischen Momente besitzen¹⁾. Diese Momente sind von den für normale Komplexe berechneten (Spalte 2) erheblich verschieden. Es ist demnach magnetisch leicht zu unterscheiden, ob ein normaler oder ein Durchdringungskomplex vorliegt.

Tabelle 2
Berechnete Momente in Magnetonen nach Pauling

	Normaler Komplex	Durchdringungskomplex	
		KZ = 4	KZ = 6
Ni ^{II}	~ 3,2	0	2,83
Co ^{II}	~ 5,0	1,73	1,73
Fe ^{II}	~ 5,3	2,83	0
Mn ^{II}	5,9	3,87	1,73
V ^{IV}	1,73	1,73	1,73

In Tab. 3 sind die gefundenen Molekular-Suszeptibilitäten mit den für normale und Durchdringungskomplexe berechneten Werten verglichen. Dabei ist auch das Nickelsalz noch einmal aufgenommen worden, das bereits früher von L. Klemm und W. Klemm gemessen worden ist. Aus Tab. 3 folgt eindeutig, daß es sich bei der Nickelverbindung um einen Durch-

¹⁾ Auf Komplexe mit der KZ 6 (Spalte 4) kommen wir S. 79 unter II zu sprechen.

Tabelle 3

Vergleich zwischen berechneten und gefundenen Werten ($\chi_{\text{Mol.}} \cdot 10^{-6}$)

Komplex		$T = 90^\circ$	195°	293°
Ni ^{II}	Norm. Kompl. ber. . .	—	—	+ 4300
	Gefunden ¹⁾	—	—	+ 70
	Durchdr.-Kompl. ber.	—	—	0
Co ^{II}	Norm. Kompl. ber. . .	+ 34500	—	+ 10600
	Gefunden ¹⁾	+ 5900	—	+ 2000
	Durchdr.-Kompl. ber.	+ 4100	—	+ 1260
Fe ^{II}	Norm. Kompl. ber. . .	+ 37200	—	+ 11400
	Gefunden ¹⁾	+ 18500	—	+ 6300
	Durchdr.-Kompl. ber.	+ 11100	—	+ 3400
Mn ^{II}	Norm. Kompl. ber. . .	+ 47800	+ 22100	+ 14700
	Gefunden ¹⁾	+ 35300	+ 12300	+ 8800
	Durchdr.-Kompl. ber.	+ 20600	+ 9500	+ 6300
VO ^{II}	Norm. Kompl. ber. . .	+ 4100	—	+ 1260
	Gefunden ¹⁾	+ 4000	—	+ 1230
	Durchdr.-Kompl. ber.	+ 4100	—	+ 1260

Tabelle 4

% - Gehalte an normalem Komplex

Komplex	$T = 90^\circ$	195°	293°
Ni ^{II}	2	—	—
Co ^{II}	6	—	8
Fe ^{II}	28	—	36
Mn ^{II}	54	22!	30!

dringungskomplex handelt. Dagegen passen die Werte für die drei anderen Komplexe genau weder für einen Durchdringungs- noch für einen normalen Komplex. Bei der Kobaltverbindung ist zu erkennen, daß hier offenbar ein Zustand vorliegt, der einem Durchdringungskomplex noch sehr nahe steht. Bei der Eisen- und der Manganverbindung liegen die Werte jedoch zwischen beiden Annahmen. Man kann rein formal die Zahlen so auswerten, als ob ein Nebeneinander von normalem und Durchdringungskomplex vorhanden wäre, und dann den Prozentsatz an normalem Komplex ausrechnen. Tab. 4 zeigt die Prozentgehalte an normalem Komplex, die sich so

¹⁾ Korr. f. Diamagnetismus ($-300 \cdot 10^{-6}$).

ergeben. Läßt man zunächst die Manganverbindung außer Betracht, so erkennt man, daß die Verbindungen der Ionenbindung um so näher stehen, je weiter man sich von der Nickelverbindung, bei der die Bedingungen für das Auftreten eines diamagnetischen Durchdringungskomplexes gerade genau erfüllt sind, entfernt. Außerdem ändert sich das magnetische Verhalten mit steigender Temperatur etwas in Richtung der Ionenbindung. Der Mangan-Komplex schließt sich in seinem Verhalten bei tiefen Temperaturen den übrigen Verbindungen gut an. Dagegen sind die bei -78° und $+20^{\circ}$ gefundenen Werte auffällig niedrig. Offensichtlich findet zwischen -183 und -78° ein Wechsel der Bindungsart statt; worauf dies zurückzuführen ist, ist noch nicht anzugeben.

Diese Besonderheit des Mangankomplexes läßt sich nicht mit einer Verunreinigung (z. B. durch dreiwertiges Mangan) erklären; denn die Analysen (Schoeller, Berlin) stimmen recht gut mit der Theorie überein:

Ber. C 67,8	H 2,8	N 19,8	Mn 9,7
Gef. „ 67,7, 67,5	„ 2,9, 3,2	„ 20,1, 19,9	„ 9,9, 10,0.

Die bei den Phthalocyanin-Komplexen erhaltenen Ergebnisse sind recht merkwürdig. Bisher hat man nämlich Durchdringungskomplexe nur dann gefunden, wenn die Elektronenkonfiguration gerade diejenige war, die einem diamagnetischen Komplex entsprach, oder aber, wenn zu dieser Konfiguration ein Elektron fehlte oder eins zu viel war. Fehlen dagegen zwei, drei oder mehrere Elektronen, so bildet sich in der Regel kein Durchdringungs-, sondern ein normaler Komplex. Wenn hier selbst beim Mangankomplex, dem drei Elektronen für die Idealkonfiguration fehlen, ein magnetisches Verhalten gefunden wurde, das nicht einem normalen Komplex entspricht, sondern einem Durchdringungskomplex zumindestens noch recht nahe steht, so muß dafür eine besondere Ursache vorliegen. Diese ist leicht zu erkennen. Durchdringungskomplexe mit der Koordinationszahl 4 besitzen nach Pauling ebene Anordnung der Liganden, normale Komplexe dagegen die elektrostatisch günstigere Anordnung eines Tetraeders. Nun ist hier durch den Bau des Gesamtmoleküls bereits eine ebene Anordnung der Liganden vorgebildet. Infolgedessen sind hier die Durchdringungskomplexe stark bevorzugt.

Allerdings können nach dem magnetischen Verhalten, wie schon betont, keine reinen Durchdringungskomplexe vorliegen, sondern es finden sich, vom Kobalt zum Mangan steigend, Abweichungen¹⁾ in Richtung zu den normalen Komplexen.

Es wurden in Tab. 4 bereits Zahlen über den Gehalt an normalem und Durchdringungskomplex bei jeder Verbindung angegeben. Es muß nachdrücklichst betont werden, daß diese Zahlen nur orientierende Bedeutung besitzen. Einmal läßt sich nämlich schwer absehen, wie weit das in Tab. 2 nicht berücksichtigte Bahnmoment eine Rolle spielt. Man hat bisher Abweichungen der Größenordnung, wie sie etwa bei der Kobaltverbindung auftreten, durch die Mitwirkung eines Bahnmoments erklärt. Leider ist die Theorie noch nicht so weit durchgebildet, daß man übersehen könnte, ob dieses in vollem Umfange zulässig ist. Ganz unwahrscheinlich scheint uns jedoch, daß man die recht erheblichen Abweichungen, die bei der Eisen- und der Manganverbindung vorhanden sind, ebenfalls auf Bahnmomente zurückführen darf. Wir neigen eher zu der Annahme, daß in allen Fällen — d. h. also auch bei der Kobaltverbindung — Zwischenzustände zwischen einem Durchdringungskomplex und einem normalen Komplex eine Rolle spielen. Man wird dies wohl nicht so aufzufassen haben, daß es sich um ein Nebeneinander von verschiedenen Molekülarten handelt, von denen die eine Sorte einen reinen Durchdringungskomplex, die andere dagegen einen idealen Komplex darstellt. Wahrscheinlich ist vielmehr, daß in dem gleichen Molekül beide Bindungsarten vorhanden sind und miteinander in Resonanz stehen.

Ist diese Annahme richtig, so würde allerdings der in der Tab. 4 angegebene Gehalt an normalem Komplex zu hoch sein. Denn ganz abgesehen von dem Einfluß eines eventuellen Bahnmoments bei den Durchdringungskomplexen, das die magnetische Suszeptibilität erhöhen würde, müssen Komplexe, bei denen die Energiedifferenz zwischen zwei Zuständen (nämlich dem normalen und dem Durchdringungskomplex) sehr gering ist, einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus

¹⁾ Diese drücken sich, wie L. Klemm und W. Klemm gezeigt haben, auch im chemischen Verhalten aus, indem sich das Mangan aus den Komplexen mit Säuren entfernen läßt, während die andern Komplexe sogar gegen konz. Schwefelsäure beständig sind.

zeigen. Dieser würde namentlich bei höheren Temperaturen stark ins Gewicht fallen. Die Werte für den Gehalt an normalem Komplex, die in Tab. 4 angegeben sind, sind somit Maximalwerte. Sie dürften aber doch zu einer Orientierung brauchbar sein.

Die hier beschriebenen Übergangszustände zwischen Durchdringungs- und normalen Komplexen sind durchaus nicht auf die Phthalocyanine beschränkt. Ganz ähnlich sind die Verhältnisse bei den Porphyrinkomplexen, über die von L. Klemm demnächst berichtet werden soll. Auch beim $[\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_6 \cdot \text{NH}_3]$ scheint ein solcher Übergang vorhanden zu sein. Diese Verbindung besitzt bei tiefen Temperaturen ein sehr kleines Moment; bei Temperaturerhöhung nimmt das Moment erheblich zu¹⁾.

Schließlich ist in den Tab. 2 und 3 noch die Vanadinverbindung enthalten. Hier handelt es sich nach Barrett, Dent und Linstead²⁾ um eine Vanadylverbindung mit vierwertigem Vanadin. Dies ist mit den magnetischen Daten voll im Einklang. Das Moment ist hier unabhängig davon, ob es sich um einen normalen oder einen Durchdringungskomplex handelt.

II. Komplexe mit der Koordinationszahl 6

Aus der Tab. 2 geht hervor, daß das magnetische Verhalten der Komplexsalze mit der Koordinationszahl 6 wesentlich anders sein muß als das der Komplexe mit der Koordinationszahl 4. In der Tat haben auf dem Porphyringebiet Pauling und Coryell³⁾ festgestellt, daß Komplexsalze des Ferroporphyrins mit Cyan, Pyridin und anderen Liganden, bei denen die Koordinationszahl des Eisens 6 ist, diamagnetisch sind. Wir haben den entsprechenden Fall auch bei den Phthalocyaninkomplexen realisieren können. Wie bereits bekannt ist, lagern einige Schwermetallkomplexe des Phthalocyanins noch Pyridin, Chinolin und andere Basen an. Wir haben magnetisch die Verbindungen des Ferrokomplexes mit Pyridin und Chinolin untersucht. Beide Verbindungen

¹⁾ Näheres vgl. R. B. Jones, *Physic. Rev.* (2) 48, 78 (1935).

²⁾ P. A. Barrett, C. E. Dent u. R. P. Linstead, *J. chem. Soc. London* 1936, 1736 ff.

³⁾ L. Pauling u. Ch. B. Coryell, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.*, 22, 159 (1936).

sind diamagnetisch, wie es für die Koordinationszahl 6, d. h. die Anlagerung von zwei Liganden, zu erwarten ist. Danach ist auch hier die Theorie von Pauling bestätigt.

Zur Darstellung dieser Komplexsalze wurden die Schwermetallverbindungen in einer Soxhlet-Apparatur mit Pyridin bzw. Chinolin einige Stunden extrahiert und dann der Hauptteil des Lösungsmittels i. V. abdestilliert. Die abgeschiedenen Krystalle wurden mit Wasser und Alkohol gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Analyse (Schoeller, Berlin) führte bei der Pyridinverbindung zu Werten, die sehr gut mit der Anlagerung von zwei Pyridinmolekülen übereinstimmt:

$C_{32}H_{16}N_8Fe + 2$ Pyridin	Ber. C	69,4	H	3,6	N	19,3	Fe	7,7
	Gef. „	69,4	„	3,7	„	19,3	„	7,7.

Die magnetische Suszeptibilität betrug bei dieser Verbindung bei Zimmertemperatur: $\chi_g = -0,30 \cdot 10^{-6}$. Bei 4-stündigem Erhitzen auf 110° im Hochvakuum wurde ein großer Teil des Pyridins abgegeben (gef. 18% Gewichtsverlust, ber. 22%). Dem entsprach, daß das magnetische Verhalten für dieses Präparat ($\chi_g = 8,0 \cdot 10^{-6}$) dem des pyridinfreien (vgl. Tab. 1) bereits wieder nahekam. Bei einem Versuch, das Pyridin durch Erhitzen auf höhere Temperaturen vollständig zu entfernen, bildeten sich ferromagnetische Verunreinigungen.

Das Chinolinpräparat wurde bei 110° getrocknet. Es scheint über die Zusammensetzung $C_{32}H_{16}N_8 + 2$ Chinolin noch ein weiteres Molekül Chinolin festzuhalten; denn die Analysen stimmen viel besser auf drei Chinolin als auf zwei. Die Verbindung ist ebenfalls diamagnetisch. Nach dem Behandeln mit konz. Salzsäure in der Kälte war die diamagnetische Suszeptibilität wieder auf den Wert des chinolinfreien Salzes gestiegen.

Beim Kobaltphthalocyanin haben wir ebenfalls versucht, die mit Pyridin entstehenden Komplexverbindungen magnetisch zu messen. Dabei gelang es jedoch in keinem Fall, ein Präparat zu erhalten, das ganz frei von ferromagnetischen Verunreinigungen war. Die Untersuchung wurde daher abgebrochen.

Die vorliegende Untersuchung wurde uns dadurch wesentlich erleichtert, daß uns Rohprodukte der Phthalocyanin-Komplexe von der I. G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen, zur Verfügung gestellt wurden. Wir möchten nicht verfehlen, auch an dieser Stelle unsern Dank auszusprechen.

Zusammenfassung

1. Reproduzierbare Suszeptibilitätswerte für die Phthalocyanin-Komplexe der Übergangselemente erhielt man nur nach Sublimation im Hochvakuum.

2. Die magnetischen Werte sprechen dafür, daß von der Nickel- zur Manganverbindung ein allmählicher Übergang vom Durchdringungskomplex zum normalen Komplex hin stattfindet. Jedoch steht auch der Mangankomplex magnetisch den Durchdringungskomplexen noch näher als den normalen Komplexen.

3. In dem Vanadinkomplex ist das Metall vierwertig.

4. Die Pyridinverbindung des Eisenphthalocyanins und die entsprechende Chinolinverbindung sind diamagnetisch.