

Ce(IV)-Komplexe mit α,α' -Bipyridin und 1,10-Phenanthrolin

Von

František Březina

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Palacký-Universität,
Olmütz (Olomouc, ČSSR)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 17. April 1969)

Es wurden die Verbindungen $(Hof)_2CeCl_6$, $(Hbip)_2CeCl_6$ sowie $Ceof_2Cl_3OCH_3 \cdot CH_3OH$ ($of = 1,10$ -Phenanthrolin, $bip = \alpha,\alpha'$ -Bipyridin) isoliert. Die ersten zwei Verbindungen sind isomorph und kubisch, die letzte ist röntgenamorph. Beim Erhitzen tritt in allen drei Fällen mit Abspaltung eines „aktiven Chlors“ verbundene Pyrolyse ein. Es wurden auch die IR-Spektren aufgenommen. Das dritte Präparat stellt einen Ce(IV)-Komplex mit einem N-Liganden dar.

Ce(IV)-Complexes with α,α' -Bipyridine and 1,10-Phenanthroline

The following compounds were isolated: $(H-of)_2CeCl_6$, $(H-bip)_2CeCl_6$, and $Ce-of_2Cl_3OCH_3 \cdot CH_3OH$ ($of = 1,10$ -phenanthroline, $bip = \alpha,\alpha'$ -bipyridine). The first two are isomorphous and cubic, the latter is X-ray amorphous. On heating all compounds pyrolyze with loss of 'active chlorine'. IR spectra are reported. The third compound mentioned is a Ce(IV)-complex with a N-ligand.

Die relative Stabilität von Ce(IV)-Verbindungen ergibt sich daraus, daß sich nach Abspaltung von vier Elektronen eine Elektronenkonfiguration $4f^0$ ausbildet. Trotzdem gibt es mehrere Typen von Verbindungen, die bis jetzt vom vierwertigen Cer noch nicht isoliert wurden. Die Ursache dieser präparativen Schwierigkeiten ist einerseits in den verhältnismäßig hohen Redoxpotentialwerten des Systems Ce^{4+}/Ce^{3+} , andererseits in der Leichtigkeit, mit der das vierwertige Cer einer Hydrolyse unterliegt, zu

suchen. Mit der Ausnahme eines einzigen Falls¹ wurden bis jetzt in der Literatur keine Ce(IV)-Verbindungen mit N-Liganden angeführt.

In der vorliegenden Mitteilung wird über die Reaktionen von α,α' -Bipyridin sowie 1,10-Phenanthrolin mit Ce(IV)-Verbindungen berichtet. Beide Liganden, deren Verhalten zum vierwertigen Cer bis jetzt noch nicht untersucht wurde, bieten infolge ihrer Struktur die Möglichkeit, relativ feste Chelate auszubilden, deren Resonanz zur Erhöhung der Stabilität beiträgt.

Ergebnisse und Diskussion

Die analytische Zusammensetzung der isolierten Präparate ist aus Tab. 1 ersichtlich. Die Hexachloro-Cer(IV)-komplexe wurden durch Reaktion von $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit trockenem Chlorwasserstoff hergestellt.

Tabelle 1. Analytische Zusammensetzung der isolierten Substanzen

Verbindung		$(\text{Hbip})_2\text{CeCl}_6$	$(\text{Hof})_2\text{CeCl}_6$	$\text{Ceof}_2\text{Cl}_3\text{OCH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$
%Ce	Ber.	21,00	19,60	20,92
	Gef.	21,21	19,52	21,39
%Cl	Ber.	31,88	29,74	15,87
	Gef.	31,77	29,71	15,80
%Cl _{akt}	Ber.	5,31	4,96	5,29
	Gef.	5,37	5,19	5,06
%N	Ber.	8,40	7,83	8,36
	Gef.	8,30	7,83	8,34

Das hydratisierte Cerdioxid wurde für jede Darstellung frisch bereitet, und zwar durch Fällung einer Ammoniumnitratocerat(IV)-Lösung mit NH_3 in Gegenwart von Hydroperoxid. Nach mehrstdg. Sieden wurde der Niederschlag abgesaugt, mit siedendem Wasser bis zur neutralen Reaktion und dann mit Äthanol und Äther gewaschen (gef. %Ce 65,40, für $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ber. 67,33%). In die Suspension des hydratisierten $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ im Methanol bzw. Dioxan wurde trockenes HCl eingeleitet.

Die gebildete dunkelrote Lösung wurde von dem nicht umgesetzten Rest abgesaugt und unter mäßigem Durchperlen von N_2 einer 1,10-Phenanthrolin- oder einer α,α' -Bipyridinlösung in Methanol bzw. Dioxan zugemischt. Der dunkelgelbe Niederschlag wurde noch 30 Min. mit N_2 gespült, dann abgesaugt, auf der Fritte mit Methanol und Petroläther nachgewaschen und im Vakuumexsikkator über KOH getrocknet. Sämtliche bis zum Absaugen des gebildeten Komplexes verlaufenden Operationen wurden unter Ausschluß von Luft durchgeführt. Die gewonnenen Hexachlorocerate(IV) erwiesen sich als

¹ V. T. Athavale und C. S. Padmanabha Iyer, J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, 1003 (1967).

röntgenamorph. Man konnte sie in wasserfreiem Methanol auflösen; aus dieser Lösung schieden sich die Hexachlorocerate(IV) nach mehrstdg. Einleiten von getrocknetem HCl bei unter -20°C in Form von feinen Kriställchen aus. Aus Abb. 1 geht hervor, daß die beiden Präparate isomorph sind. Sie kristallisieren im kubischen System; der a -Parameter für $(\text{Hof})_2\text{CeCl}_6$ ist $13,84 \text{ \AA}$ für $(\text{Hbip})_2\text{CeCl}_6$ $13,74 \text{ \AA}$. Die molare Leitfähigkeit der beiden in Tab. 2 angeführten Präparate ist im Vergleich mit ternären Elektrolyten etwas höher, offensichtlich aber weit niedriger als es quartären Elektrolyten entspricht. Daraus kann man schließen, daß beide Präparate ternäre Elektrolyte sind, bei denen die erhöhte Leitfähigkeit durch mäßige Dissoziation eines Bipyridinium- bzw. Phenanthroliniumkations $[(\text{Hof})^+ \text{ bzw. } (\text{Hbip})^+]$ hervorgerufen ist.

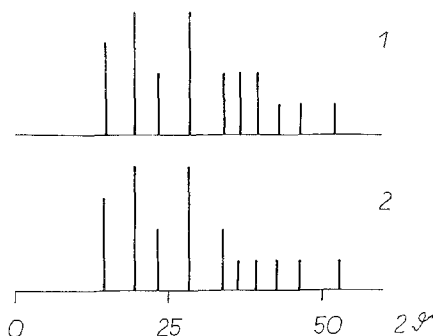


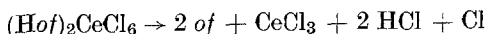
Abb. 1. Debyeogramme der isolierten Verbindungen: 1. $(\text{Hbip})_2\text{CeCl}_6$, 2. $(\text{Hof})_2\text{CeCl}_6$

Im Vergleich mit IR-Spektren eines nichtgebundenen 1,10-Phenanthrolins bzw. α, α' -Bipyridins weisen die Infrarot-Absorptionsspektren der beiden Präparate (Tab. 3) einige neue Absorptionsmaxima auf.

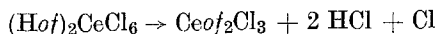
Tabelle 2. Molare Leitfähigkeit der isolierten Substanzen

Verbindung	λ
$(\text{Hbip})_2\text{CeCl}_6$	312
$(\text{Hof})_2\text{CeCl}_6$	316
$\text{Ceof}_2\text{Cl}_3\text{OCH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	203

Beide Verbindungen sind thermisch verhältnismäßig stabil. Zersetzung tritt bei $(\text{Hbip})_2\text{CeCl}_6$ bei 99°C , bei $(\text{Hof})_2\text{CeCl}_6$ bei 105°C ein, und zwar wie aus Abb. 2 hervorgeht, in zwei Stufen. Bis zur ersten Stufe verläuft die Zersetzung nach der Gleichung



bzw.



(wobei $\Delta m_{\text{th}} = 15,15\%$ und $\Delta m_{\text{exp}} = 14,52\%$ beträgt). Die Analyse der Zwischenprodukte ergab $\text{Ce} : \text{Cl} = 1 : 3,05$, $\% \text{Cl}_{\text{akt}} = 0$. Die Substanz ist röntgenamorph. Die erste Stufe der Zersetzung wird bei 257°C beendet. Ab 297°C kommt es zu einer weiteren Pyrolyse, aus der als Endprodukt Cerdioxid hervorgeht ($\Delta m_{\text{th}} = 75,93\%$, $\Delta m_{\text{exp}} = 76,64\%$). Dessen

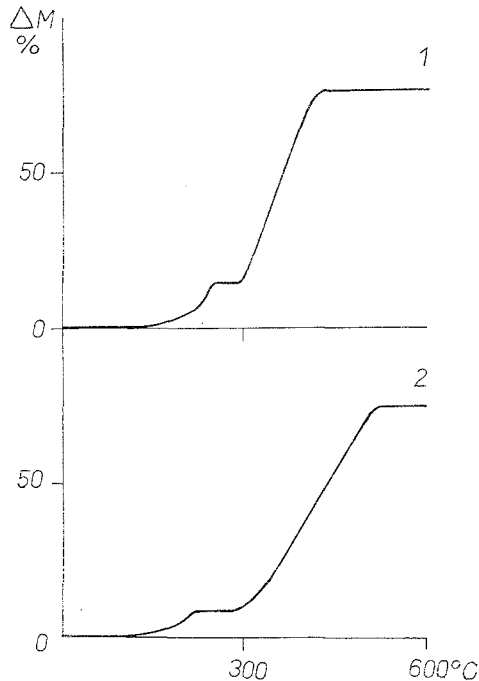


Abb. 2. Der thermische Zerfall von 1. $(\text{Hof})_2\text{CeCl}_6$. Einwaage 30,40 mg.
2. $\text{CeO}_2\text{Cl}_3\text{OCH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$. Einwaage 73,70 mg

Debyeogramm ist mit dem von reinem Cerdioxid identisch. Die Pyrolyse ist bei 420°C beendet.

Als Produkt der Methanololyse eines $(\text{Hof})_2\text{CeCl}_6$ -Präparates ergibt sich eine Substanz der Zusammensetzung von $\text{CeO}_2\text{Cl}_3\text{OCH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$. Sie wurde durch Zugabe trockenem 1,10-Phenanthrolins zu einer gesätt. methanol. Hexachloroceratlösung (im Verhältnis 3 Mol 1,10-Phenanthrolin auf 1 Mol Hexachlorocerat) gewonnen. Innerhalb einiger Minuten nach der Auflösung des Phenanthrolins begann sich bei ununterbrochenem Rühren des Reaktionsgemisches ein Niederschlag auszuschcheiden, der nachher mit trockenem Methanol und Petroläther gewaschen und im Vakuumexsikkator über KOH aufbewahrt wurde. Die Zusammensetzung des Präparates wird in Tab. 1, die molare Leitfähigkeit in Tab. 2 angegeben,

Tabelle 3. Wellenzahlen und Intensitäten der Absorptionsmaxima der untersuchten Substanzen

σ^2	<i>of</i>	(<i>Hof</i>) ₂ CeCl ₆	Ce <i>of</i> ₂ Cl ₃ OCH ₃ · CH ₃ OH	<i>bip</i>	(<i>Hbip</i>) ₂ CeCl ₆
724 (w)		717 (m)	727 (s)		730—735 (w)
740 (s)	737 (s)				
768 (w)	780 (w)	778 (w)	777 (w)	762 (s)	765 (s)
		818 (w)			
855 (s)	855 (s)	848 (m)	848 (s)		
			867 (m)		
885 (w)	885 (w)	886 (w)	885 (w)	898 (w)	880 (w)
					937 (w)
988 (w)	992 (w)				1002 (w)
1038 (w)	1040 (w)	1033 (w)	1032 (m)		
			1064 (m)		
		1073 (w)	1070 (m)		
1095 (m)	1096 (w)	1096 (w)	1106 (m)		1097 (w)
1140 (m)	1142 (w)		1145 (m)	1143 (w)	1163 (w)
		1152 (w)			
		1186 (w)	1186 (w)		1173 (w)
1220 (w)	1221 (w)	1235—1240 (w)	1210 (w)	1216 (w)	1227 (w)
			1225 (w)	1254 (m)	1258 (w)

1298 (w)	1281 (w)	1300 (w)	1272 (w)	1285 (w)
1315 (w)	1317 (w)	1315—1320 (w)		1316 (w)
1349 (w)	1337 (w)	1345 (m)		1327 (w)
1408 (sh, m)	1367 (w)			1367 (w)
1427 (s)	1394 (w)	1423 (s)	1418 (s)	1438 (m)
	1417 (m)	1450 (w)	1455 (s)	1462 (m)
1451 (w)	1423 (m)	1466 (w)		1477 (m)
1460 (sh, w)	1452 (m)	1497 (w)		
1497 (sh, w)	1467 (m)	1517 (s)		
1508 (m)	1494 (w)	1540 (w)	1556 (s)	1530 (m)
	1503 (w)	1570 (w)	1578 (s)	1577 (w)
	1515 (w)	1590 (m)		1587 (s)
1565 (m)	1520 (w)	1623 (m)		1605 (s)
1592 (m)	1537 (m)			1618 (s)
1626 (m)	1567 (w)	2920 (m)	3050 (s)	
	1573 (w)	3020 (m)		
	1596 (s)	3350 (s)		
	1613 (s)			
	1630 (s)			
	3040 (m)			
	3320 (s)			
	3360 (s)			
				3330 (s)

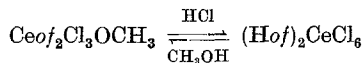
^a S. S. Krishnamurthy und S. Soundararajan, Z. anorg. Chem. **348**, 309 (1966).

wonach es sich als ein ternärer Elektrolyt verhält und wahrscheinlich in der Lösung nur zwei Chlorid-Ionen abspaltet.

Das IR-Spektrum (Tab. 3) hat im Vergleich mit dem von Hexachlorocerat einen etwas anderen Charakter. Hier kommt ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei 1064 cm^{-1} zum Vorschein, das man höchstwahrscheinlich einer C—O-Valenzschwingung sowie einer OH-Deformationschwingung der primären Alkoholgruppe³ zuschreiben kann. *Brown* und Mitarb.⁴ schreiben aber das bei der Wellenzahl 1057 cm^{-1} liegende Absorptionsmaximum einer $\text{Cr}(\text{OEt})_3$ -Verbindung der C—O—Cr-Schwingung zu. Das für die C—O-Schwingung einer Methanolgruppe charakteristische, bei der Wellenzahl 1034 cm^{-1} liegende Maximum, wie auch sämtliche für primäre Alkohole charakteristischen Maxima decken sich meistens mit den Absorptionsmaxima eines Phenanthrolinkomplexes.

Es ist bis jetzt nicht gelungen, die Substanz im kristallinen Zustand — auch nicht bei Abkühlung in einer bei Zimmertemp. gesätt. Methanollösung auf -75°C — zu gewinnen. Die Pyrolyse von $\text{Ceof}_2\text{Cl}_3\text{OCH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ tritt unter 80°C ein. Zuerst kommt es zur Abspaltung der — OCH_3 - sowie CH_3OH -Gruppen ($\Delta m_{\text{th}} = 9,40\%$, $\Delta m_{\text{exp.}} = 9,56\%$). Analysenresultate eines isolierten Zwischenprodukts: %Cl = 16,90, für Ceof_2Cl_3 ber. %Cl 17,52, für $\text{Ceof}_2\text{Cl}_2\text{OCH}_3$ ber. %Cl 11,77. %Cl_{akt.} gef. 0. Dieses Zwischenprodukt bleibt stabil, aber nur zwischen 228° und 278°C ; weitere Temperaturerhöhung führt zum Cerdioxid ($\Delta m_{\text{th}} = 74,32\%$, $\Delta m_{\text{exp.}} = 74,90\%$, das Debyeogramm des Endprodukts der Pyrolyse ist mit dem von CeO_2 identisch). Die beschriebene Verbindung ist dadurch interessant, daß sie einerseits ein definiertes Methoxyolat darstellt (bis jetzt ist nur eine Verbindung bekannt⁵, bei der das $\text{CH}_3\text{O} : \text{Ce}$ -Verhältnis dem Wert 3,3 entspricht), andererseits kann man sie als eine definierte Verbindung von Ce(IV) mit N-Liganden auffassen.

Durch Einleiten von trockenem HCl in eine Methanollösung von $\text{Ceof}_2\text{Cl}_3\text{OCH}_3$ bei -20°C kommt es wiederum zur Hexachlorocerat(IV)-bildung:



Weder in Acetonitril noch in Dioxan zeigte die $(\text{Hof})_2\text{CeCl}_6$ -Reaktion mit 1,10-Phenanthrolin unter normaler Temperatur einen eindeutigen Verlauf.

³ *L. J. Bellamy*, Infrared Spectra of Complex Molec., London 1954, russische Übersetzung, Izd. Inostr. Lit., Moskau 1957.

⁴ *D. A. Brown*, *D. Cunningham* und *W. K. Glass*, J. Chem. Soc. A **1968**, 1563.

⁵ *D. C. Bradley*, *A. K. Chatterjee* und *W. Wardlaw*, J. Chem. Soc. A **1956**, 2260.

Experimenteller Teil

Als Ausgangsprodukt zur Herstellung der Ce-Verbindungen diene Cerdioxid der Reinheit 99,9% (Lachema). α,α' -Bipyridin sowie 1,10-Phenanthrolin waren analysenrein (Lachema), ebenso die übrigen Chemikalien.

Das Cer wurde in Form eines hydratisierten CeO_2 ausgefällt und nach dem Glühen als CeO_2 gewogen. Außerdem wurde in manchen Fällen die Bestimmung durch Titration mit KJ durchgeführt. Der Gesamtchlorgehalt wurde nach⁶, das aktive Chlor nach⁷, der Stickstoff nach *Dumas* bestimmt.

Das Methanol wurde über Na getrocknet, die Trocknung von größeren Mengen wurde mit Magnesium und Jod durchgeführt. Acetonitril wurde unter Sieden über P_4O_{10} getrocknet und über KOH redestilliert (Sdp. $81,5^\circ\text{C}$).

Die IR-Spektren wurden mit einem Infracan (Hilger & Watts) unter Benutzung der KBr-Technik aufgenommen. Die Temperaturstabilität einzelner Präparate wurde mit einer von den Entwicklungslaboratorien der Pácký-Universität hergestellten Thermowaage mit automatischer Registration (Temperaturgradient $2,5^\circ\text{C}/\text{Min.}$) untersucht. Pulverdiagramme wurden mit einer Röntgenapparatur Mikrometa 1 (Chirana) gewonnen, Exposition 1 Stde., Cu-Röhre, Ni-Filter, 23 mA, 30 kV.

⁶ R. Přibil, *Komplexony v chemické analýze*, S. 300. NČSAV, Praha 1957.

⁷ S. S. Moosath und M. R. A. Rao, *Proc. Indian Acad. Sci.* **434**, 213 (1956).