

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

František Březina

CE^{IV} Verbindungen mit α, α' -Dipyridyl und 1, 10-Phenanthrolin II.
Nitratokomplexe

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
11 (1971), No. 1, 339--344

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119949>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1971

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

**CE^{IV} VERBINDUNGEN MIT α, α' -DIPYRIDYL
UND 1,10-PHENANTHROLIN II. NITRATOKOMPLEXE**

FRANTIŠEK BREZINA

(Eingelangt am 17. Juni 1969)

Bis zu dieser Zeit wurden in der Literatur bloß Hexanitratocerverbindungen alkalischer Metalle sowie alkalischer Erdmetalle beschrieben, die von organischen Basen abgeleitete Kationen enthaltenden Nitratocerverbindungen sind, die aber nicht zubereitet wurden. Da wir schon in der vorangehenden Mitteilung (I) Hexachlorocerverbindungen von Dipirydylinium sowie von 1,10-Phenanthrolinium beschrieben haben, haben wir zu gleicher Zeit unsere Aufmerksamkeit auf Herstellung analoger Nitratoverbindungen gezielt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Ammoniumnitratocerat (IV) wurde aus dem Ce(IV)-oxyd 99,9% (Lachema) gewonnen. 1,10-Phenanthrolin und α, α' -Dipyridyl waren analysenrein (Lachema), sämtliche übrigbenutzten Chemikalien waren gleichfalls analysenrein, durchwegs Erzeugnisse der Firma Lachema. Das Cer wurde einerseits gravimetrisch unter Ausglühen auf Cer(IV)-oxid, andererseits titrimetrisch unter Bestimmung der von Kaliumjodid mit Thiosulfat ausgeschiedenen Jodmenge bestimmt. Nitrat wurde mit Benutzung von Nitron gravimetrisch bewiesen.

Pulverdebygramme wurden bei 23 mA und 30 kV an der Mikrometa 1 (Chirana) aufgenommen. Als Strahlungsquelle hat man sich mit einer Kupferanode bedient. Stand Ni-Filter zur Verfügung, so betrug die Expositionsdauer 2 und 1/2 Stdn. Infrarote Absorptionsspektren wurden an der Apparatur Infrascan (Hilger-Watts) mit KBr-Technik aufgenommen. Temperaturstabilität einzelner Präparate wurde an den in Entwicklungslaboratorien und Werkstätten der Palacký-Universität konstruierten Thermowaagen mit automatischer Registrierung beim Temperaturgradient von 2,5 °C/min untersucht. Magnetische Suszeptibilität wurde an den von denselben Laboratorien konstruierten Magnetowaagen unter Benutzung der Gouy-Methode vermessen.

Die elektrische Leitfähigkeit methanolischer Lösungen wurde mit Hilfe einer RLC-Brücke Tesla 393 im Temperaturbereich von 25 \pm 0,1 °C vermessen.

RESULTATE UND DISKUSSION

o-Phenanthrolinium bzw. α,α' -Dipyridylum-Hexanitratocerate (IV) wurden unter Vermischen der gesät. Ammoniumnitratocerat (IV) lösung (in 30% HNO_3 gelöst) mit gesät. o-Phenanthrolin bzw. α,α' -Dipyridyllösung in 30% HNO_3 gewonnen. Das Molarverhältnis beider Komponenten betrug 1 : 2, die Reaktion wurde bei -20°C Temperatur durchgeführt. Den ausgeschiedenen Niederschlag hat man unter Abkühlung innerhalb einer Stunde ausgeschüttet und dann abgesaugt. Das Dipyridylumnitratocerat (IV) wurde unter Umkristallisierung einer Methanol-lösung gereinigt. Bei normaler Temperatur der gesät. Lösung unter Abkühlung zu -75°C kam es zur Ausscheidung der Kristalle. o-Phenanthroliniumnitratocerat (IV) ist ein wesentlich weniger lösliches Produkt, darum wurde es nur abgesaugt und an einer Fritte mit verd. Salpetersäure, Dioxan und Petroläther durchgewaschen und dann im Vakuumexsikkator über KOH getrocknet.

Analysenresultate haben folgende Zusammensetzung isolierter Präparate bestätigt:

$(\text{HDip})_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	% Ce	Ber. 16,96	Gef. _{grav.} 16,80
			Gef. _{oxid.} 16,40
	% NO_3	Ber. 45,01	Gef. 44,88
$(\text{Hof})_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	% Ce	Ber. 14,53	Gef. _{grav.} 14,50
			Gef. _{oxid.} 14,75
	% NO_3	Ber. 38,56	Gef. 38,70

Im Wege der Titrationsbestimmung ist der vierwertige Charakter von Cer bestätigt worden.

Debyeogramme isolierter Präparate sind in der Abb. 1. angeführt. Zur thermischen Zersetzung von Dipyridylumnitratocerat (IV) kommt es bei Temperatur von

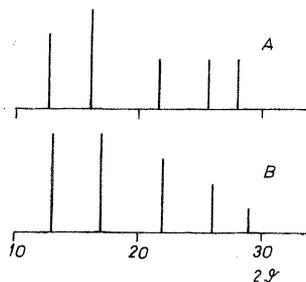


Abb. 1. Pulverdebyeogramme isolierter Präparate

A. $(\text{HDip})_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$

B. $(\text{Hof})_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

136 °C und dann geht diese Zersetzung ohne Bildung definierter Zwischenprodukte kontinuierlich vor sich. Die Pyrolyse wird im Temperaturbereich von 337 °C mit der Bildung von Cerdioxid als Endprodukt zu Ende gebracht (röntgenographisch begläubig). Ein ganz unterschiedliches Verhalten erweist das o-Phenanthroliniumnitratocerat (IV). Auch in diesem Falle, ähnlich wie es beim Hexachlorocerat vorkommt, geht die thermische Zersetzung unter Bildung definierter Zwischenprodukte (siehe Abb. 2.) mehrstufig vor sich. Die Pyrolyse beginnt bei 126 °C als erstes defi-

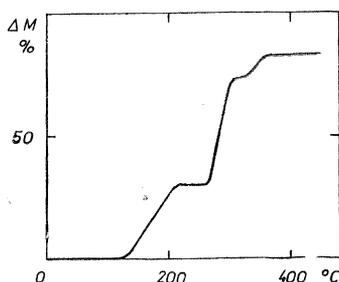


Abb. 2. Thermogramm eines $(\text{Hof})_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — Präparats
Einwaage von 70,95 mg, Temperaturgradient 2,5 °C/min, Bereich von 60 mg.

niertes nichtgebundenes Zwischenprodukt tritt das $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Erscheinung (dieses Produkt ist im Bereich von 212–263 °C stabil); dann hat weitere Temperaturerhöhung die Bildung eines Cerdioxids zu Folge. Auch dieser Prozeß nimmt keinen ganz einfachen Weg; in diesem Fall kommt im Temperaturbereich von 315–325 °C ein der Ausbildung von $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{NO}_2$ entsprechender Temperaturstillstand zum Vorschein. Diese thermische Zersetzung geht erst im Temperaturbereich von 356 °C zu Ende. Ebenso wurde auch die Zusammensetzung dieses Endprodukts, das auch in diesem Fall ein Cerdioxid vorstellt, röntgenographisch begläubigt.

Die in 0,005 M Methanollösungen im Temperaturbereich von $25 \pm 0,1$ °C gemessene Molarleitfähigkeit beträgt 225 r. O. für $(\text{Hof})_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ bzw. 223 r. O. für $(\text{Hdip})_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Diese Angaben stehen mit den ternären Elektrolyten in voller Übereinstimmung. Der Wert von mol. Leitfähigkeit der Nitratkomplexe ist offensichtlich weit niedriger, als die für Hexachlorocerate analog gewonnenen Werte [1] und es kann daraus geschlossen werden, dass Nitratocerate mehr stabile, gegen Heterolyse widerstandsfähigere Komplexe darstellen.

In der Tab. 1. sind infrarote Absorptionsspektren angeführt. Von diesen Angaben geht es klar hervor, dass das Spektrum von Hexanitratocerate (IV) einem beim Hexachlorocerate (IV) sich gebildeten nahelegt, in den beiden Spektren kommen dann

übereinstimmend einige im Vergleich mit dem beim nichtgebundenen o-Phenanthrolin erscheinenden Spektrum neugebildeten Maximen zum Vorschein. Sehr ausgeprägt ist auch das bei der Wellenzahl von $1\,385\text{ cm}^{-1}$ liegende und der γ_3 -Vibration eines NO_3^- -Ionen entsprechende Absorptionsmaximum. Die den Vibrationen von kovalent-

Tabelle 1

Infrarote Absorptionsspektren

$(\text{Hof})_2\text{CeCl}_6$	$(\text{Hof})_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	of	$(\text{Hof})_2\text{CeCl}_6$	$(\text{Hof})_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	of
717 (m)	720 (m)		1 417 (m)		
	735 (w)	737 (s)	1 422 (m)	1 422 (m)	1 421 (s)
778 (w)	773 (w)	780 (w)	1 452 (m)	1 441 (s)	1 451 (w)
818 (w)	817 (w)		1 467 (m)	1 470 (m)	
848 (m)	850 (m)	855 (s)	1 494 (w)	1 495 (m)	1 499 (w)
886 (w)	887 (w)		1 503 (w)		
		992 (w)			
1 033 (w)	1 044 (w)	1 040 (w)	1 515 (w)		
1 073 (w)	1 075 (w)				
1 096 (w)	1 100 (w)	1 096 (w)	1 520 (m)		1 502 (m)
1 152 (w)	1 152 (w)	1 142 (w)	1 537 (m)	1 541 (m)	1 515 (w)
					1 520 (w)
	1 159 (w)		1 567 (w)		1 562 (m)
1 186 (w)	1 189 (w)		1 573 (w)		1 587 (m)
	1 212 (w)	1 221 (w)	1 596 (s)	1 597 (m)	
1 240 (w)	1 240 (w)		1 613 (s)	1 613 (m)	1 618 (m)
1 281 (w)	1 287 (m)	1 298 (w)	1 630 (s)	1 632 (m)	1 647 (m)
1 317 (w)	1 320 (s)	1 315 (w)			
1 337 (w)				2 430 (w)	
		1 349 (w)		2 920 (m)	
1 367 (w)			3 040 (m)	3 060 (m)	3 030 (m)
	1 385 (s)		3 320 (s)		
1 394 (w)			3 360 (s)	3 400 (s)	3 360 (s)

Bemerkung:
of ... 1,10-Phenanthrolin
dip ... α, α' -Dipyridyl

gebundenen Nitratgruppen entsprechenden Maximen erscheinen in den Intervallen, wo auch zur Absorption eines heterozyklischen Molekülenteils kommt, und man kann sie also identifizieren mit keiner besonderen Verlässlichkeit [2].

Die Messung magnetischer Suszeptibilität hat gezeigt, daß die zubereiteten Verbindungen nur unbedeutend paramagnetisch sind. Diese Schlußfolgerung steht dann in voller Übereinstimmung mit den von anderen Autoren erzielten Erkenntnissen [3].

die in ihren Mitteilungen das Ce(IV)-Ion als paramagnetisch ansehen. Man kann also diese Angabe Bestätigung eines vierwertigen Charakters von Cer halten, aber aus solchen Angaben können keine struktuellen Schlußfolgerungen gezogen werden.

LITERATUR

- [1] *Březina F.*: Monatsh. Chem. im Druck.
- [2] *Sinha S. P.*: Spectrochim. Acta **20**, 879 (1964).
- [3] *Selwood P. W.*: Magnetochemistry, Interscience Publishers, N. York, London 1956.

Shrnutí

SLOUČENINY Ce^{IV} S α, α' -DIPYRIDYLEM A 1,10-FENANTHROLINEM II. NITRATOKOMPLEXY

FRANTIŠEK BŘEZINA

Byly připraveny dosud nepopsané sloučeniny (HDip)₂Ce(NO₃)₆, (Hof)₂Ce(NO₂)₆ · 5 H₂O. Izolované preparáty byly charakterizovány pomocí rtg. GTA a IR – spekter. Měření elektrické vodivosti ukázalo, že obě látky se chovají jako typické ternární elektrolyty.

Резюме

СОЕДИНЕНИЯ Ce IV с α, α' -ДИПИРИДИЛОМ И О-ФЕНАНТРОЛИНОМ II. НИТРАТОКОМПЛЕКСЫ

Франтишек Бржезина

Были подготовлены до сих пор не описанные соединения (H дип)₂ Ce(NO₃)₆ и (Hоф)₂ Ce(NO₂)₆ · 5H₂O. Изолированные препараты характеризовались при помощи рентгена, GTA и спектров.

Измерение электрической проводимости показало, что оба вещества ведут себя как типичные тернальные электролиты.

Summary

COMPLEXES OF 2,2'-DIPYRIDYL AND 1,10-PHENANTHROLIN WITH Ce^{IV} II. NITRATOCOMPLEXES

FRANTIŠEK BŘEZINA

The following compounds have been originally prepared and studied: (Hdip)₂Ce(NO₃)₆ and (Hof)₂Ce(NO₃)₆ · 5 H₂O (dip = 2,2'-dipyridyl, of = 1,10-phenanthroline). The thermal decomposition in air on the thermal balance up to 400 °C was studied. The GTA curve of the (Hof)₂Ce(NO₃)₆ · 5 H₂O is given in Fig. 2. The final product on the decomposition of these both complexes was CeO₂. The X-ray powder diffraction pattern has been determined (Fig. 1.) The infra-red measurements were carried out with a Perkin-Elmer spectrophotometer. In Table 1 are listed the infra-red absorption maxima of (Hof)₂Ce(NO₃)₆ · 5 H₂O, (Hof)₂CeCl₆ and "of". The strong band at 1385 cm⁻¹ is due to ionic nitrate. The solid samples were measured using KBr pressed pellets. The molar conductivity κ = 225 r. o.