

Synthese von Tetracyanonickolat-clathraten mit Benzol

Kurze Mitteilung

Von

Anna Sopková, Jozef Chomič und Edita Matejíčková

Aus dem Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Fakultät der Wissenschaften
der Universität Košice (Kaschau, ČSSR)

(Eingegangen am 15. Februar 1971)

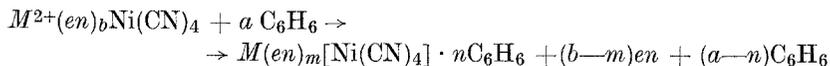
Synthesis of Ethylenediamine-(Metal II)-Tetracyanonickolate Dibenzene Clathrate Compounds

Replacing cadmium ion in Cd $en[Ni(CN)_4] \cdot 2 C_6H_6$ clathrate compound three compounds of $M(en)_m[Ni(CN)_4] \cdot nC_6H_6$ type ($M^{2+} = Ni, Cu, Zn$; $m = 2-3$; $n = 0.14-0.28$) were prepared and characterized.

Durch Ersetzung des Cadmiums im Clathrat $Cd en[Ni(CN)_4] \cdot 2 C_6H_6$ wurden drei Verbindungen des Typs $M(en)_m[Ni(CN)_4] \cdot nC_6H_6$ ($M^{2+} = Ni, Cu, Zn$; $m = 2-3$; $n = 0.14-0.28$) hergestellt und charakterisiert.

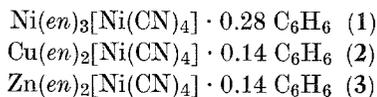
Die bei der Verbindung $Cd(en)[Ni(CN)_4] \cdot 2 C_6H_6$ aufgefundene¹ Clathratbildung ist nicht auf das Element Cadmium beschränkt. Durch Ersatz von Cd durch Ni^{2+} , Cu^{2+} und Zn^{2+} erhielten wir aus dem System Verbindungen der allgemeinen Formel $M^{2+}[(en)Ni^{2+}[CN^-]_4]C_6H_6$

$M(en)_m[Ni(CN)_4] \cdot nC_6H_6$ [$M^{2+} = Ni, Cu, Zn$; $m = 2, 3$; $n = 0.14-0.28$], bei deren Herstellung wir von der Reaktion



ausgegangen sind.

Die Anzahl der Äthylendiamminliganden war verschieden, anders als bei der Verbindung $Cd(en)[Ni(CN)_4] \cdot 2 C_6H_6$ ¹. Die einzelnen Verbindungen waren:



¹ T. Nakomo, T. Miyoshi, T. Iwamoto und Y. Sasaki, Bull. Chem. Soc. Japan **40**, 1297 (1967).

Experimenteller Teil

Vorschrift: a) 100 ml 1M-Ni²⁺-Lösung werden mit 0.2 Mol festem KCN versetzt. Nach Lösen des gefällten Ni(CN)₂ in 0.3 Mol Äthylendiamin stellt man mit 13M-HCl das pH auf 11—12 ein und fügt unter intensiver Mischung und Kühlung bei 8—15° C 200 ml Benzol zu. **1** fällt in rosa-violetten glänzenden Schuppen in 60% Ausbeute aus.

Ber. Ni 27.71, C 33.12, H 6.11, N 33.06.

Gef. Ni 27.43, C 32.29, H 6.01, N 33.41.

IR (KBr): γ CH 705/cm; δ CH 1465/cm; ν C \equiv N 2120, 2130/cm; ν MC 418, ν M—N 500, 530/cm; δ NH 1632/cm; ν sym., asym. NH 3442, 3500/cm.

Bei Benützung von NaCN anstatt KCN und bei niedrigerem pH (7.5—8) fiel **1** NaCl-hältig aus.

b) Als Ausgangsmaterialien werden benutzt entweder 50 ml 1M-Ni²⁺-Lösung plus überschüss. KCN- oder 50 ml einer 1M-Lösung von K₂Ni(CN)₄, die man beide mit 50 ml 1M-CuSO₄-Lösung versetzt. Das CuNi(CN)₄ löst man in drei Mol Äthylendiamin auf. Nach Einstellen des pH 11—12 tropft man Benzol bei gleichen Bedingungen wie unter a) zu. Das violette samtartige Produkt (**2**) fällt in 70% Ausb. aus.

Ber. Ni 16.42, Cu 17.77, C 29.70, H 4.75, N 31.34.

Gef. Ni 16.53, Cu 17.53, C 29.20, H 4.56, N 30.70.

IR (KBr): γ CH 730/cm; δ CH 1460/cm; ν C \equiv N 2085, 2125/cm; ν M—C 415, 425/cm; ν M—N 540/cm; δ NH 1610/cm; ν sym., asym. NH 3450/cm.

c) Die Ausgangsmaterialien sind wieder wie bei Verbindung **2**. Vor der Benzolzugabe eingestelltes pH ist 10—11, das Clathrat **3** fällt später in weißlich-gelben Kristallen in 60% Ausb. aus.

Ber. Ni 16.34, Zn 18.19, C 29.55, H 4.72, N 31.18.

Gef. Ni 16.36, Zn 18.40, C 29.09, H 4.72, N 30.66.

IR (KBr): γ CH 685/cm; δ CH 1465/cm; ν C \equiv N 2125, 2148/cm; ν M—C 420, 430/cm; ν M—N 515/cm; δ NH 1605/cm; ν sym., asym. NH 3450/cm.

Für Herstellung und Lagerung dieser Clathrate ist im Gegensatz zu anderen Clathraten¹⁻³ keine Schutzgasatmosphäre erforderlich.

Die Verbindungen **1—3** wurden analytisch, durch thermische Analyse und IR-Spektren charakterisiert.

1—3 sind ebenso wie Cd(en)[Ni(CN)₄] · 2 C₆H₆, wie wir fanden⁴, thermisch stabiler als andere Clathrate^{5, 6} mit einfachen Aminliganden der

² Y. Sasaki, T. Miyoshi und T. Iwamoto, Proc. XI. Internat. Conf. Coord. Chem., S. 232 (1968).

³ T. Miyoshi, T. Iwamoto und Y. Sasaki, Inorg. Nucl. Chem. Letters **6**, 1, 121 (1970).

⁴ A. Sopková, J. Chomič, E. Matejčková und J. Skorpšpa, Proc. XIII. Internat. Conf. Coord. Chem., Krakau-Zakopane, Vol. I, 358—360 (1970).

⁵ R. Baur und G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta **43**, 842 (1960).

⁶ T. Iwamoto, T. Miyoshi, T. Miyamoto, Y. Sasaki und S. Fujiware, Bull. Chem. Soc. Japan **40**, 1174 (1967).

Formel $M(\text{NH}_3)_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$, was auf günstigere Struktur bei Verwendung von *en* als Ligand zurückgeführt wird.

Die Clathratbildung ist auch aus den IR-Spektren aus der Wechselwirkung der beiden Moleküle [γ CH in **1** bei 705 cm, in **2** bei 730 cm, in **3** bei 685 cm] zu entnehmen.