

## Hexachlorantimonate(V) mit Nitroverbindungen als Liganden, 1. Mitt.:

Komplexverbindungen mit einwertigen Metallen

Von

C. Drăgulescu, E. Petrovici und Iuliana Lupu

Aus dem Chemischen Institut der Rumänischen Akademie der Wissenschaften,  
Timișoara, Rumänien

(Eingegangen am 24. Mai 1974)

*Hexachloroantimonates(V) with Nitro Compounds as Ligands, I.  
Complex Compounds with Monovalent Metals*

Hexachloroantimonates with nitroderivatives as ligands on the cations are formed in a double complexation reaction of a mono-valent metal chloride (LiCl, NaCl, KCl, CuCl) with  $\text{SbCl}_5$ , and a nitroderivative  $L$  (nitromethane, nitrobenzene,  $\alpha$ -nitronaphthalene). Solid complexes of the type  $ML(\text{SbCl}_6)$  and  $ML_2(\text{SbCl}_6)$  were isolated. Synthesis, analytical results and *i.r.* spectra are discussed.

### Einleitung

In letzter Zeit hat das Interesse für nichtwäßrige Lösungen beträchtlich zugenommen. Die neueren Kenntnisse sind größtenteils den Arbeiten *V. Gutmanns* zu verdanken<sup>1</sup>. Zur Charakterisierung der Koordinationsfähigkeit der Lösungsmittel wird eine kalorimetrisch bestimmbare Größe eingesetzt, welche die Donorintensität oder die Donizität ( $DN$ ) eines Donorlösungsmittels ( $D$ )<sup>2</sup> gegenüber dem Referenzacceptor  $\text{SbCl}_5$  in Dichloräthan,  $DN \equiv -\Delta H_{\text{SbCl}_5}$  (Standardwert), ausdrückt. Da Nitrobenzol und Nitromethan geringe Donizitäten haben, werden Metallionen von ihnen nur schwach solvatisiert. Daher sind Alkalimetallhalogenide in diesen Lösungsmitteln schwer löslich. Erst in Gegenwart eines starken Elektronenpaaracceptors gehen sie in Lösung, und zwar durch Komplexbildung<sup>3-5</sup>. Daher haben wir Versuche durchgeführt, um Komplexe aus Metallhalogeniden und Nitrokörpern in Gegenwart von Antimon(V)-chlorid herzustellen.

Das Medium, in welchem man derartige Reaktionen ausführen kann, ist ein Lösungsmittel mit sehr kleiner Donizität.

In der Literatur<sup>4</sup> werden Komplexe des Typs  $M(\text{CH}_3\text{CN})_x\text{SbCl}_6$  erwähnt, wo  $M = \text{Li, Na, K, Rb, Ag, Au}$  und  $\text{Tl}$ ;  $x = 2, 3, 4$  oder  $6$ .

### Die Synthese der Komplexverbindungen

Nitromethan und Nitrobenzol wurden durch fraktionierte Destillation gereinigt und auf einem Molekularsieb (Kaolin) von 4 Å getrocknet.  $\alpha$ -Nitronaphthalin wurde hergestellt<sup>6</sup> und über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet.

Tetrachlorkohlenstoff wurde auf einem Molekularsieb (Kaolin) von 4 Å getrocknet. Es wurde Antimonpentachlorid p. a. (Merck) verwendet.  $\text{LiCl} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  wurde thermisch entwässert.  $\text{NaCl, KCl, CuCl}$ , p. a. waren wasserfrei.

Vorversuche zur Darstellung einiger Komplexverbindungen des Typs  $ML_n(\text{SbCl}_6)$  haben gezeigt, daß sich für präparative Zwecke als zweckmäßigstes Reaktionsmedium Tetrachlorkohlenstoff bewährt.

Andere Lösungsmittel, wie Chloroform, Benzol, Äther, Petroläther, entwickeln in Gegenwart gewisser Reaktanten mit starkem EA-Charakter Protonen aus dem Lösungsmittel (Auftreten von  $\text{HCl}$ ).

Fügt man zu einer Suspension von  $M\text{Cl}$  in  $\text{CCl}_4$  Nitromethan ( $NM$ ,  $DN = 2,7$ ), Nitrobenzol ( $NB$ ,  $DN = 4,4$ ) oder  $\alpha$ -Nitronaphthalin und dann  $\text{SbCl}_5$  zu, so bilden sich sofort durch eine heftige exotherme Reaktion mikrokristalline Niederschläge, welche sich leicht absetzen. Wegen der hohen Empfindlichkeit gegenüber Wasser muß in der Trockenkammer gearbeitet werden.

Die Bestimmung des Chlors wurde nach Fällung des  $\text{Sb}$  (als  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ ) nach *Mohr* volumetrisch durchgeführt.  $\text{Sb}$  wurde iodometrisch,  $\text{Na}$  mit einem Atomabsorptionsspektrometer SP 90 A UNICAM,  $\text{K}$  als  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ , Kupfer als  $\text{SCNCu}$  und Stickstoff nach *Kjeldahl* bestimmt.

### Resultate und Diskussion

Je nach der Menge des Nitrokörpers haben wir zwei Typen Komplexverbindungen erhalten, und zwar:

Komplexverbindungen des Typs I

$ML(\text{SbCl}_6)$ , mit  $M = \text{Na, K, Cu}$

$L = \text{Nitromethan, Nitrobenzol, } \alpha\text{-Nitronaphthalin}$

$M = \text{Li}; L = \text{Nitrobenzol, } \alpha\text{-Nitronaphthalin.}$

Die Reaktion wurde bei einem Molarverhältnis 1:1 zwischen Ligand und Metallchlorid durchgeführt (bei Zimmertemp., Reaktionsdauer 30 Min.).

Komplexverbindungen des Typs II

$ML_2(\text{SbCl}_6)$ , mit  $M = \text{Li, Na, K}$

$L = \text{Nitrobenzol,}$

welche man bei einem Molarverhältnis 2:1 zwischen Ligand und Metallchlorid erhält (bei Zimmertemp., Reaktionsdauer 30 Min.). Zum Vergleich wurden auch analoge Komplexverbindungen mit Pyridin, einem Liganden großer Donizität ( $DN = 33,1$ ), hergestellt.

Arbeitet man bei der Synthese mit einem Molarverhältnis 2:1 oder 4:1 zwischen Ligand und Metallchlorid, so erhält man bei einer Reaktionszeit von 30 Min. und bei Zimmertemp. Komplexverbindungen des Typs II. Im folgenden werden Komplexverbindungen, geordnet nach dem verwendeten Liganden, angeführt.

*a) Komplexverbindungen einwertiger Metalle (Na, K, Cu)  
mit Nitromethan als Ligand*

Bei einem Molverhältnis 1:1 von Metallchlorid und Ligand erhält man feste Produkte mit gelber (Na, K) oder brauner Farbe (Cu) vom Typ I. Wird die Synthese bei einem Molverhältnis 2:1 zwischen Ligand und Metallchlorid, oder mit einem Überschuß Ligand durchgeführt, so gewinnt man lösliche Produkte, welche nicht isoliert werden konnten.

Die Komplexverbindungen dieser Serie sind schwierig zu erhalten, sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit und zersetzen sich fast sofort. Dieses Verhalten erklärt sich durch die kleine Donizität des Nitromethans und durch die Möglichkeit seiner Deprotonierung unter Bildung von HCl.

*b) Komplexverbindungen einwertiger Metalle (Li, Na, K, Cu)  
mit Nitro-benzol als Ligand*

In diesem Falle erhalten wir Komplexverbindungen von Typ I und II, je nach der Menge des verwendeten Liganden. Die Li-Komplexverbindungen sind dunkelgelb und mikrokristallin. Die Na- und K-Komplexverbindungen sind mikrokristalline hellgelbe Niederschläge.

Die analytischen Ergebnisse sind in Tab. 1 angegeben.

*c) Komplexverbindungen einwertiger Metalle (Li, Na, K, Cu)  
mit  $\alpha$ -Nitronaphthalin als Ligand*

Die analytischen Daten der rot gefärbten Komplexe zeigen, daß auch bei dem Molverhältnis 2:1 zwischen Ligand und Metallchlorid nur Komplexe des Typs I isoliert wurden.

Die Komplexverbindungen des Kupfers sind anfangs intensiv rot gefärbt, ändern aber, sogar während des Trocknens im Vak., in wenigen Tagen die Farbe in dunkelbraun-schwarz.

Die analytischen Ergebnisse sind in Tab. 2 angegeben.

d) *Komplexverbindungen des Kaliums mit Pyridin als Ligand*

Zur Suspension von KCl in Pyridin-enthaltendem  $\text{CCl}_4$  wird eine Lösung von  $\text{SbCl}_5$  in  $\text{CCl}_4$  (in einem Verhältnis 1 : 10) hinzugefügt. Das Produkt ist pulverförmig, einheitlich und weiß bis crème gefärbt.

$\text{Kpy}_2(\text{SbCl}_6)$ . Ber. 40,02 Cl, 22,90 Sb, 7,35 K.  
Gef. 40,86 Cl, 22,03 Sb, 7,08 K.

Tabelle 1

Verbindung	% Cl		% Sb		% M		% N	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
$\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)\text{SbCl}_6$	45,79	44,47	26,22	25,93	1,49	—	3,01	—
$\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2\text{SbCl}_6$	36,21	36,59	20,73	20,88	1,18	—	4,76	—
$\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)\text{SbCl}_6$	44,27	43,50	25,34	24,54	4,78	—	2,91	3,16
$\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2\text{SbCl}_6$	35,24	36,11	20,18	20,72	3,82	3,19	4,64	4,26
$\text{K}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)\text{SbCl}_6$	42,83	42,11	24,51	23,47	7,89	—	2,81	3,07
$\text{K}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2\text{SbCl}_6$	34,40	35,73	19,65	20,28	6,31	5,69	4,54	4,56
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)\text{SbCl}_6$	40,83	40,38	23,36	23,56	12,19	13,01	2,66	2,74

Tabelle 2

Verbindung	% Cl		% Sb		% M		% $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2$	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
$\text{Li}(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2)\text{SbCl}_6$	41,19	40,45	23,56	22,95	1,35	—	33,90	33,78
$\text{Na}(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2)\text{SbCl}_6$	39,93	39,24	22,86	22,65	4,32	3,98	32,88	33,07
$\text{K}(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2)\text{SbCl}_6$	38,76	38,32	22,19	21,85	7,12	6,91	31,93	32,01
$\text{Cu}(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2)\text{SbCl}_6$	37,12	36,72	21,24	20,72	11,09	—	30,55	30,77

## IR-Spektren

Die Infrarot-Spektren wurden mit einem Spektrophotometer Leitz-Wetzlar Modell III-G als Nujolsuspensionen aufgenommen.

Die Komplexierung ergibt sich aus folgenden Befunden:

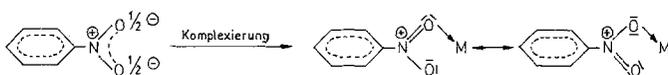
1. Durch die Verschiebung der Absorptionsbanden  $\nu_{\text{NO}_2 \text{ asymm.}}$  bei Komplexverbindungen mit einem einzigen Liganden (Typ I). Diese Absorptionsbanden erscheinen als Singlett, was die einzähnige Koordination des Liganden durch die gleichmäßige Verteilung der elektronischen Ladung auf die beiden Bindungen anzeigt.

2. Durch die Aufspaltung der Absorptionsbanden  $\nu_{\text{NO}_2 \text{ asymm.}}$  bei Komplexverbindungen des Typs II. Diese Spaltung wird durch die

ungleichmäßige Verteilung der Elektronenwolke auf die beiden Stickstoff—Sauerstoff-Bindungen hervorgerufen, so daß eines der Sauerstoff-



atome zum Metall koordiniert ist, während das andere typisch den Charakter eines doppelt gebundenen O besitzt.



Die Veränderung des Ligandenspektrums im Bereich 3—15  $\mu$  nach der Komplexbildung hat folgende Gründe<sup>7-9</sup>:

a) Der Donorligand gibt einen Teil seiner Elektronen an das Metall ab; dadurch fällt die Elektronendichte an der Bindung N—O; man bemerkt eine Verschiebung der Absorptionsbanden nach größeren Wellenlängen hin.

b) Wegen der kinematischen Kopplung der Schwingungen  $\nu_{N-O}$  und  $\nu_{O-M}$  werden die Absorptionsbanden N—O nach kleineren Wellenlängen verschoben. In den meisten Fällen übertrifft der Effekt a) den Effekt b), so daß eine Vergrößerung der Wellenlänge beobachtet wird. In einigen Fällen aber kann der Effekt b) den Effekt a) aufwiegen; dann verändert sich die Position der Bänder augenscheinlich nicht oder verschiebt sich sogar in entgegengesetzter Richtung.

### Schlußfolgerungen

Bei Alkalimetallen mit großen Koordinationszahlen führt die gegenseitige Koordinierung zwischen Metall und Sauerstoff der  $\text{NO}_2$ -Gruppe wahrscheinlich zu einer dreidimensionalen Verkettung im Gitter. Was den Aufbau dieser Komplexverbindungen anbelangt, so zeigen einige Ergebnisse, daß die Bindungen im Gitter relativ schwach sind, was man sowohl aus den niedrigen Schmelzpunkten als auch aus den kleinen Verschiebungen der Frequenzen der Valenzschwingungen der Liganden vor und nach der Komplexbildung feststellt, welche in den IR-Spektren zu sehen sind. Die Farbe dieser Komplexe ist cremegelb für die Liganden Nitromethan und Nitrobenzol und rot im Falle des  $\alpha$ -Nitronaphthalins.

Die Komplexverbindungen mit Liganden kleiner Donorität (Nitromethan, Nitrobenzol,  $\alpha$ -Nitronaphthalin) sind sehr empfindlich gegen-

über Feuchtigkeit. Komplexverbindungen mit Pyridin (als Ligand großer Donizität) sind stabil gegenüber Luftfeuchtigkeit und in Wasser schwer löslich.

### Literatur

- <sup>1</sup> V. Gutmann, Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions. Wien-New York: Springer. 1968.
- <sup>2</sup> V. Gutmann, Angew. Chem. Internat. Ed. **9**, 843 (1970).
- <sup>3</sup> V. Gutmann, Chemische Funktionslehre. Wien-New York: Springer. 1971.
- <sup>4</sup> A. P. Zuur und W. L. Groeneveld, Rec. Trav. Chim. Pays-bas **86**, 1089 (1967).
- <sup>5</sup> V. Gutmann, Allgem. und prakt. Chem. **23**, 178 (1972).
- <sup>6</sup> M. Ia. Sliakman und E. S. Vaserman, J. prikl. Him. **27**, 445 (1954).
- <sup>7</sup> P. W. N. M. van Leeuwen, Rec. Trav. Chim. Pays-bas **86**, 201 (1967).
- <sup>8</sup> I. Reedijk, A. P. Zuur und W. L. Groeneveld, Rec. Trav. Chim. Pays-bas **86**, 1127 (1967).
- <sup>9</sup> J. Reedijk und P. W. N. M. van Leeuwen, Progress in Coordination Chemistry, S. 616. Amsterdam: Elsevier. 1968.

*Prof. Dr. C. Drăgulescu  
Chemisches Institut  
Rumänische Akademie  
der Wissenschaften  
Bd. Mihai Viteazul 24  
Timișoara  
Rumänien*