

Hexachlorantimonate(V) mit Nitroderivaten als Liganden, 2. Mitt.:

Komplexverbindungen mit zweiwertigen 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, II.
Complex Compounds with Divalent Metals*

Complex compounds of divalent metal chlorides (CaCl_2 , NiCl_2 , MnCl_2 , CoCl_2 , CuCl_2 , CdCl_2 , PdCl_2) are described, which had been obtained in a double complexation reaction in non aqueous media with nitro compounds and SbCl_5 : $M^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{NO}_2)_m(\text{SbCl}_6)_2$ ($m = 4, 6$), $M^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_m(\text{SbCl}_6)$ ($m = 2, 3$), $M^{\text{II}}(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2)_2(\text{SbCl}_6)_2$. Synthesis, analytical results and i.r. spectra are discussed.

In der voranstehenden Arbeit¹ haben wir Komplexverbindungen einwertiger Metalle (Li, Na, K, Cu) mit Nitroderivaten als Ligand in Form der Hexachlorantimonate beschrieben. Die Verbindungen zweiwertiger Metalle, wie Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Pd und Cd, werden auf analogem Wege erhalten. Addukte zwischen zweiwertigen Metallen und Nitroderivaten sind bekannt:



Vor kurzem wurden auch Komplexverbindungen des Typs $M^{\text{II}}(\text{RNO}_2)_6(\text{SbCl}_6)$ beschrieben^{6, 7}.

Synthese der Komplexverbindungen

Die Herstellung und Reinigung der Nitrokörper erfolgte, wie in der vorherstehenden Arbeit beschrieben. Die Entwässerung der zweiwertigen Metallchloride wurde entweder rein thermisch oder durch Erwärmen der betreffenden Chloride mit SOCl_2 ⁸ unter Rückfluß durchgeführt. Die Synthese der Komplexverbindungen fand in Tetrachlorkohlenstoff (mit kleiner

Donizität) statt, in welchem die Chloride der zweiwertigen Metalle unlöslich sind.

Zu einer solchen Suspension setzte man den schwachen Donorliganden hinzu, löslich unter diesen Bedingungen, wie zum Beispiel: Nitromethan (NM ; $DN = 2,7$) Nitrobenzol (NB ; $DN = 4,4^8$) oder α -Nitronaphthalin. Wird zu diesen Systemen $SbCl_5$ hinzugegeben, so findet eine heftige exotherme Reaktion statt unter Bildung von mikrokristallinen, einheitlichen Niederschlägen, welche sich leicht absetzen.

Synthese und Handhabung erfolgten in einer Troekenkammer¹.

Analyse: Chlor nach *Mohr*, Antimon jodometrisch, die zweiwertigen Metalle komplexometrisch und Stickstoff nach *Kjeldahl*.

Ergebnisse und Diskussion

Abhängig von Art und Menge des Liganden, wurden folgende Verbindungen erhalten:

a) Mit Nitromethan als Ligand

$M^{II}(CH_3NO_2)_m(SbCl_6)_2$ mit $m = 4$ für $M^{II} = Ca, Mn, Co, Ni, Pd$ und Cd , $m = 6$ für $M^{II} = Ca, Mn, Co$.

b) Mit Nitrobenzol als Ligand

Nebst den von *Groeneveld* und Mitarb.⁷ beschriebenen und von uns reproduzierten Komplexverbindungen des Typs $M^{II}(C_6H_5NO_2)_6(SbCl_6)_2$ erhielten wir auch Komplexverbindungen des Typs $M^{II}(C_6H_5NO_2)_m(SbCl_6)_2$, $m = 2$ oder 3 . Im Falle des Co, Ni, Cu und Pd treten zwei Arten von Komplexverbindungen auf: mit zwei oder drei Molekülen Nitrobenzol im Molekül, je nachdem, ob man bei einem Molarverhältnis zwischen Metallchlorid und Ligand $1:2$ oder $1:3$ arbeitet. Für Ca, Mn und Cd wurde nur der Komplexotyp mit $m = 3$ erhalten.

c) Mit α -Nitronaphthalin als Ligand

erhält man Komplexverbindungen des Typs $M^{II}(\alpha-C_{10}H_7NO_2)_2(SbCl_6)_2$ ($M^{II} = Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Pd$ und Cd), auch wenn bei einem Molarverhältnis, z. B. $1:4$, gearbeitet wird.

a) *Hexachlorantimonate von $Ca^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Pd^{2+}$ und Cd^{2+} mit Nitromethan (NM) als Ligand*

Mit Calciumchlorid erhält man weiß-creme gefärbte Komplexverbindungen der Zusammensetzungen $Ca(NM)_6(SbCl_6)_2$ und $Ca(NM)_4(SbCl_6)_2$. Manganchlorid verhält sich analog; seine Komplexverbindungen sind weiß-rosa gefärbt und etwas mit $MnCl_2$ verunreinigt. Mit Cobaltchlorid wurden keine definierten Verbindungen, sondern Gemische erhalten.

Nickel, Palladium und Cadmium bilden bei unseren Arbeitsbe-

dingungen mit Nitromethan Komplexverbindungen mit $m = 4$, wenn bei der Synthese ein Molarverhältnis 1 : 4 eingehalten würde. Arbeitet man mit einem großen Ligandenüberschuß, also in Nitromethan selbst, so bildet sich in erster Reihe das Addukt $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$, und nur nach einer längeren Kontaktzeit bildet sich die Komplexverbindung $M(\text{CH}_3\text{NO}_2)_6(\text{SbCl}_6)_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Pd}$ und Cd).

Die analytischen Ergebnisse sind in Tab. 1 angegeben.

Die IR-Spektren wurden unter denselben Bedingungen wie in der vorangehenden Arbeit¹ aufgenommen. In dem Meßbereich 3—17 μ ist das Spektrum des CH_3NO_2 dem der Komplexverbindungen ähnlich, so wie es auch andere Forscher angeben^{7, 9}. Die für die NO_2 -Gruppe charakteristische asymmetrische Streckungsbande bei 6,39 μ ist ein wenig verschoben und aufgespalten.

Von der Äquivalenz der N—O-Bindungen in der NO_2 -Gruppe ausgehend, ist es vom strukturellen Standpunkt aus möglich, daß das Metall durch die zwei Sauerstoffatome der NO_2 -Gruppe symmetrisch an diese Gruppe gebunden ist, oder nur durch ein Sauerstoffatom der NO_2 -Gruppe. Die Aufspaltung der Absorptionsbande deutet auf das Vorliegen von zwei Bindungen. Eine davon kann man der Störung der N—O-Bindung zuschreiben, welche das Metall fixiert, die andere der Störung der Schwingungen der Bindung durch Doppelbindungscharakter.

b) Hexachloroantimonate von Ca^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} und Cd^{2+} mit Nitrobenzol (NB) als Ligand

Man erhält diese Komplexverbindungen in Form von mikrokristallinen Niederschlägen, von wechselnder Färbung, abhängig von der Natur des metallischen Zentralions; gegenüber Luftfeuchtigkeit sind sie etwas beständiger als die entsprechenden Verbindungen mit Nitromethan.

Ca^{2+} , Mn^{2+} und Cd^{2+} bilden einen einzigen Typ von Komplexverbindungen ($m = 3$), während Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} und Pd^{2+} zwei Typen Komplexverbindungen bilden, nämlich mit $m = 2$ und $m = 3$. Letztere sind nicht homogen.

Die Komplexe des Kupfers sind leicht braun, diejenigen mit $m = 2$ haben eine dunklere Tönung als die mit $m = 3$. Im Falle des Kobalts sind die Komplexverbindungen mit $m = 2$ blau-grau, was für tetrakoordiniertes Co^{2+} charakteristisch ist, und für $m = 3$ rot bis lichtziegelrot, was hexakoordiniertes Co^{2+} charakterisiert.

Die analytischen Ergebnisse sind in Tab. 2 angezeigt.

Im IR-Spektrum zeigte sich die $\nu_{\text{NO}_2\text{asymm}}$ Absorptionsbande, welche in $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ bei 6,55 μ erscheint, in den Komplexverbindungen

Tabelle 1

Verbindung	% Cl		% Sb		% Metall		Farbe
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	
$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{NO}_2)_6(\text{SbCl}_6)_2$	39,56	39,10	22,70	22,28	3,71	3,74	weiß-creme
$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{NO}_2)_4(\text{SbCl}_6)_2$	44,63	43,66	25,53	24,20	4,22	5,02	weiß-creme
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{NO}_2)_6(\text{SbCl}_6)_2$	39,03	40,37	22,34	22,39	5,04	6,04	creme-rosa
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{NO}_2)_4(\text{SbCl}_6)_2$	43,95	45,31	25,15	25,17	5,68	6,35	creme-rosa
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{NO}_2)_6(\text{SbCl}_6)_2$	38,90	39,67	22,26	21,67	5,37	5,92	rosa-violett
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{NO}_2)_4(\text{SbCl}_6)_2$	43,70	45,25	25,05	25,73	6,06	5,19	blau-dunkelgrau
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{NO}_2)_4(\text{SbCl}_6)_2$	43,74	45,01	25,07	25,46	6,07	7,33	zitronengelb
$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{NO}_2)_4(\text{SbCl}_6)_2$	41,74	44,62	23,88	—	10,44	—	dunkelbraun
$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{NO}_2)_4(\text{SbCl}_6)_2$	41,48	44,29	23,74	23,53	10,96	—	weiß-creme

Tabelle 2

Verbindung	% Cl		% Sb		% Metall		% N		Farbe
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	
$\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_3(\text{SbCl}_6)_2$	39,50	40,14	22,60	22,97	3,60	3,58	4,01	4,15	lichtgelb
$\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_3(\text{SbCl}_6)_2$	38,90	38,71	22,30	22,36	5,00	4,71	3,84	4,12	weißlicht rosa
$\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2(\text{SbCl}_6)_2$	43,67	42,50	25,03	24,20	6,04	6,84	2,87	3,07	graublau
$\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_3(\text{SbCl}_6)_2$	38,78	39,16	22,30	21,19	5,38	5,83	3,82	3,79	lichtziegelrot
$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2(\text{SbCl}_6)_2$	43,69	43,76	25,01	24,28	6,06	6,88	2,89	2,96	orangegefärbt
$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_3(\text{SbCl}_6)_2$	38,80	39,83	22,32	23,27	5,40	5,78	3,84	3,44	orangegefärbt
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2(\text{SbCl}_6)_2$	43,48	43,08	24,88	23,67	6,49	6,76	2,87	3,19	lichtbraun
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_3(\text{SbCl}_6)_2$	38,64	39,20	22,87	22,25	5,76	6,22	3,81	3,88	lichtbraun
$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2(\text{SbCl}_6)_2$	41,63	41,08	23,86	—	10,44	—	2,75	2,85	dunkelgrau
$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_3(\text{SbCl}_6)_2$	37,20	38,35	21,20	21,70	9,31	—	3,67	3,44	dunkelgrau
$\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_3(\text{SbCl}_6)_2$	37,00	38,14	21,16	22,04	9,77	10,85	3,66	3,71	lichtgelb

ein wenig in Richtung größerer Wellenlängen verschoben und nicht aufgespalten. Dies zeigt, daß die zwei Stickstoff—Sauerstoff-Bindungen äquivalent sind und das Metallion an die beiden Sauerstoffatome der NO_2 -Gruppe koordiniert ist. Daher ist die *KZ* am Metallion vier bei $m = 2$ und sechs bei $m = 3$.

Die Absorptionsbande $\nu_{\text{NO}_2\text{symm.}}$ von $7,40 \mu$ ist wegen der Schwingungen $\nu_{\text{N-O}}$ und $\nu_{\text{O-M}}$ bei der Komplexierung nicht empfindlich. Vergleicht man aber die Wellenlängen der Absorptionsbande $\nu_{\text{C-N}}$, so stellt man fest, daß in den Komplexverbindungen diese Absorptionsbande in der Richtung zu größeren Wellenlängen verschoben ist. In allen Komplexverbindungen tritt eine Absorptionsbande im Bereich $28,5\text{—}33,5 \mu$ auf, welche dem oktaedrischen Anion SbCl_6^- zugeschrieben wurde^{10, 11}. Die Bande des freien Liganden bei 25μ verschwindet durch die Komplexierung.

c) *Hexachlorantimonate von Ca^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} und Cd^{2+} mit α -Nitronaphthalin als Ligand*

Es wurden in guten Ausbeuten mikrokristalline Niederschläge von intensiv roter Farbe, unabhängig von der Natur des metallischen Zentralions erhalten; sie enthalten 2 Mol α -Nitronaphthalin pro Mol Metallchlorid auch dann, wenn mit einem Überschuß an α -Nitronaphthalin gearbeitet wird. Allerdings erhält man bei einem Molarverhältnis von 1 : 4 unbeständige Produkte.

Die analytischen Ergebnisse sind in Tab. 3 angezeigt.

Das IR-Spektrum der Komplexverbindungen enthält Absorptionsbanden im Bereiche $6\text{—}40 \mu$. Die für die Liganden charakteristischen zwischen 6 und 25μ sind durch die Komplexierung kaum verändert worden. Die asymmetrischen Streckschwingungen $\nu_{\text{NO}_2\text{asymm.}}$ sind gegenüber denen der freien Liganden gespalten und in Richtung zu größeren Wellenlängen verschoben.

Die Aufspaltung der Absorptionsbande $\nu_{\text{NO}_2\text{asymm.}}$ kann auf eine nicht einheitliche Verteilung der Elektronen auf die beiden Sauerstoffatome der NO_2 -Gruppe zurückgeführt werden (Delokalisierung der π -Elektronensysteme der beiden aromatischen Ringe). Die symmetrische Streckschwingung ist in Richtung größerer Wellenlänge gegenüber der des freien Liganden verschoben. Die anderen Absorptionsbanden, $\nu_{\text{C-N}}$ und die Gerüstschwingungen, erscheinen auch im Komplex, werden aber durch die Komplexierung nicht verändert.

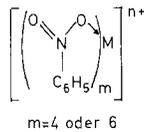
Bei $29,50 \mu$ bemerkt man das Auftreten einer von uns auch bei Hexachlorantimonaten anderer Metalle mit anderen Nitroderivaten als Ligand beobachteten Absorptionsbande, welche auch von anderen Autoren^{10, 11} dem Anion SbCl_6^- zugeschrieben wurde.

Tabelle 3

Verbindung	% Cl		% Sb		% Metall		C ₁₀ H ₉ NO ₂	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
Ca(α -C ₁₀ H ₇ NO ₂) ₂ (SbCl ₆) ₂	40,17	41,20	23,99	22,95	3,78	3,82	33,06	32,35
Mn(α -C ₁₀ H ₇ NO ₂) ₂ (SbCl ₆) ₂	39,61	38,66	22,67	22,11	5,11	—	32,61	32,05
Co(α -C ₁₀ H ₇ NO ₂) ₂ (SbCl ₆) ₂	39,47	39,45	22,59	22,32	5,47	5,98	32,47	33,21
Ni(α -C ₁₀ H ₇ NO ₂) ₂ (SbCl ₆) ₂	39,48	39,50	22,60	22,62	5,45	5,64	32,48	31,62
Cu(α -C ₁₀ H ₇ NO ₂) ₂ (SbCl ₆) ₂	39,29	39,02	22,49	22,05	5,87	6,08	32,35	31,34
Pd(α -C ₁₀ H ₇ NO ₂) ₂ (SbCl ₆) ₂	37,83	36,90	21,55	—	9,48	—	31,14	30,30
Cd(α -C ₁₀ H ₇ NO ₂) ₂ (SbCl ₆) ₂	37,61	37,32	21,52	21,20	9,93	10,32	30,94	30,38

Schlußfolgerung

Die Hexachlorantimonate der zweiwertigen Metalle mit Nitromethan als Ligand sind sehr unbeständig gegenüber Luftfeuchtigkeit und zersetzen sich fast sofort. Ihre Unbeständigkeit wächst in der Reihenfolge: $\text{Co}(\text{CH}_3\text{NO}_2)_6(\text{SbCl}_6)_2 < \text{Ca}(\text{CH}_3\text{NO}_2)_6(\text{SbCl}_6)_2 < \text{Mn}(\text{CH}_3\text{NO}_2)_6(\text{SbCl}_6)_2 < \text{Co}(\text{CH}_3\text{NO}_2)_4(\text{SbCl}_6)_2 < \text{Ca}(\text{CH}_3\text{NO}_2)_4(\text{SbCl}_6)_2 < \text{Mn}(\text{CH}_3\text{NO}_2)_4(\text{SbCl}_6)_2$. Für diese Fälle wäre folgende Struktur möglich:

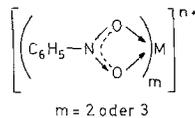


Da Nitrobenzol ein Ligand größerer Donizität ist, sind die mit ihm gebildeten Komplexverbindungen beständiger als die des Nitromethans. Abhängig von der Natur des metallischen Zentralions, bilden sich zwei Arten von Komplexverbindungen:



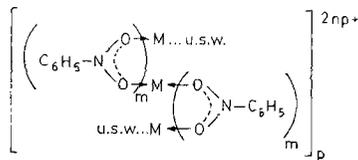
In diesen Fällen fungieren die Nitrokörper als zweizählige Liganden. Zwei Möglichkeiten der Komplexierung stehen zur Diskussion:

a) durch das Schließen von Vierer-Chelatringen im monomeren komplexen Kation:



oder

b) durch Brückenbildung in einer polymeren Einheit:



In den Komplexverbindungen mit Nitronaphthalin liegen ebenfalls zweizählige Liganden vor.

Literatur

- ¹ C. Drăgulescu, E. Petrovici und Iuliana Lupu, *Mh. Chem.* **105**, 1170 (1974).
- ² S. Buffagni und T. M. Dunn, *J. Chem. Soc.* **1961**, 5105.
- ³ V. Gutmann und K. H. Wegleiter, *Mh. Chem.* **99**, 368 (1968).
- ⁴ V. Gutmann und A. Scherhaufer, *Mh. Chem.* **99**, 335 (1968).
- ⁵ N. Logan und W. B. Simpson, *Spectrochim. Acta* **21**, 857 (1965).
- ⁶ W. L. Driessen und W. L. Groeneveld, *Rec. Trav. Chim. Pays-bas* **88**, 491 (1969).
- ⁷ W. L. Driessen, L. M. Van Geldrop und W. L. Groeneveld, *Rec. Trav. Chim. Pays-bas* **89**, 1271 (1970).
- ⁸ V. Gutmann, *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*. Wien-New York: Springer. 1968; V. Gutmann, *Chemische Funktionslehre*. Wien-New York: Springer. 1971.
- ⁹ B. J. Hathaway und D. G. Holah, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2408.
- ¹⁰ I. R. Beattie und M. Webster, *J. Chem. Soc.* **1963**, 38.
- ¹¹ I. R. Beattie, T. Gilson, K. Livingston, V. Fawcett und G. A. Ozin, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 712.

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