

Hexachloroantimonate(V) mit Nitroderivaten als Liganden, 3. Mitt.:

Komplexe Verbindungen mit dreiwertigen 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, III.
Complex Compounds with Trivalent Metals*

Complex compounds of trivalent metal chlorides (AlCl_3 , CrCl_3 , FeCl_3) are described, which had been obtained in a double complexation reaction in CCl_4 as a solvent with nitro compounds and SbCl_5 : $M^{\text{III}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_m(\text{SbCl}_6)_3$ ($m = 3, 6$), $M_2^{\text{III}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_4(\text{SbCl}_6)_4$ and $\text{Al}(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2)_3(\text{SbCl}_6)_3$. Synthesis, analytical results and i.r. spectra are discussed.

In vorhergehenden Mitteilungen^{1, 2} haben wir Hexachloroantimonate einwertiger (Li, Na, K und Cu) und zweiwertiger (Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Pd und Cd) Metallionen mit Nitroderivaten als Liganden beschrieben. Im folgenden berichten wir über Verbindungen einiger dreiwertiger Metalle, nämlich von Al^{3+} , Fe^{3+} und Cr^{3+} .

Bekannt sind Addukte des Typs: $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$ ^{3, 4, 5} und $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ^{6, 7}. *Zuur* und Mitarb.⁸ beschreiben die Synthese und einige physikalisch-chemische Messungen für Komplexverbindungen des Typs: $M^{3+}(\text{CH}_3\text{CN})_x(\text{SbCl}_6^-)_3$ ($M = \text{Al}^{3+}$, Ga^{3+} , In^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , La^{3+}), $M\text{Cl}_2^{2+}(\text{CH}_3\text{CN})_y(\text{SbCl}_6^-)_2$ ($M = \text{Fe}$) und $M\text{Cl}_2^{1+}(\text{CH}_3\text{CN})_z(\text{SbCl}_6^-)$ ($M = \text{B}^{3+}$, Tl^{3+}). *Gutmann* und Mitarb.⁹ arbeiteten über Komplexverbindungen der Zusammensetzungen: $\text{VCl}_3 \cdot 3 \text{SbCl}_5 \cdot 8 \text{CH}_3\text{CN}$ und $\text{CrCl}_3 \cdot 3 \text{SbCl}_5 \cdot 6 \text{CH}_3\text{CN}$.

Präparative, konduktometrische, potentiometrische und spektrometrische Untersuchungen¹⁰ zeigen, daß AlCl_3 in Gegenwart starker Chlorionenacceptoren, wie z. B. SbCl_5 , als Chlorionenendonorfungiert, wobei zwei Chlorionen unter Bildung von AlCl_2^{2+} abgegeben werden. Die Abgabe des dritten Cl^- findet nur dann statt, wenn sich schwer lösliche Niederschläge bilden.

In der Terminologie der chemischen Funktionslehre^{11, 12} kann man sagen: Wenn zu einem System aus CCl_4 , AlCl_3 und SbCl_5 ein schwacher *EPD*, wie ein Nitroderivat ($\text{R}-\text{NO}_2$), hinzugefügt wird, wird die Chloridionendonorfunktion des AlCl_3 unter gleichzeitiger Stabilisierung des Al-Kations verstärkt, so daß eine komplette Transferierung des Chloridions¹³ vom Al zum Sb erfolgt.

Zum Unterschied von ein- und zweiwertigen Metallen, welche mit Nitromethan sehr unbeständige Komplexverbindungen bilden, sei erwähnt, daß die Komplexverbindungen der dreiwertigen Metalle mit Nitromethan sich zwar bilden, aber nicht einheitlich sind. Die *EPA*-Funktion des Metallions begünstigt die Deprotonierung der Liganden, so daß HCl entstehen kann.

Die Synthese der Komplexverbindungen

Nitromethan und Nitrobenzol wurden durch fraktionierte Destillation gereinigt und zusätzlich mit einem Molekularsieb (Kaolin, 4 Å) getrocknet. α -Nitronaphthalin wurde von uns¹⁴ hergestellt und zusätzlich über P_2O_5 getrocknet. Es wurden wasserfreie Metallchloride und Antimonpentachlorid p. a. Merck verwendet. Das Reaktionsmedium war CCl_4 , in welchem die Chloride dreiwertiger Metalle (Al, Fe) gelöst wurden. Durch Zusatz von Nitrobenzol (*NB*, *DN* = 4,4)¹⁵ oder α -Nitronaphthalin und von SbCl_5 bilden sich sofort in exothermer Reaktion mikrokristalline einheitliche Niederschläge. Wird ein Ligand kleinerer Donizität verwendet, wie z. B. Nitromethan (*NM*, *DN* = 2,7), so sind die gebildeten Komplexverbindungen nicht einheitlich und unbeständig.

Die Synthese und die Handhabung solcher Komplexverbindungen wurde in einem geschlossenen, abgedichteten Raum durchgeführt, wie es in unserer vorigen Arbeit beschrieben wurde.

Chlorid wurde volumetrisch nach *Mohr* bestimmt, nachdem Antimon als Sulfid abgeschieden wurde. Antimon wurde jodometrisch, die dreiwertigen Metalle gravimetrisch bestimmt; Al als Oxinat, Fe als Oxid, Cr als BaCrO_4 , Stickstoff nach *Kjeldahl*.

Resultate und Diskussion

Abhängig von den Reaktionsbedingungen, der Menge des Liganden, der Temperatur und der Reaktionszeit, haben wir auf diesem Wege Komplexverbindungen erhalten, welche auf Grund analytischer Ergebnisse folgendermaßen formuliert werden können:

1. $ML_6(\text{SbCl}_6)_3$, ($M = \text{Al, Fe, Cr}$; $L = \text{Nitrobenzol, Nitromethan}$).
2. $ML_3(\text{SbCl}_6)_3$, ($M = \text{Al, Fe}$; $L = \text{Nitrobenzol, Nitromethan, } \alpha\text{-Nitronaphthalin}$).
3. $MClL_2(\text{SbCl}_6)_2$, ($M = \text{Al, Fe}$; $L = \text{Nitrobenzol}$).

Die Komplexverbindungen des Typs 1 wurden bei einem Molverhältnis $L : MCl_3 = 6 : 1$ und bei Raumtemperatur erhalten; Reaktionszeit 30 Min.

Beim Molverhältnis $3 : 1$ erhält man bei Raumtemperatur (Reaktionszeit 30 Min.) Komplexverbindungen des Typs 2.

Komplexverbindungen des Typs 3 erhält man bei einem Molverhältnis $3 : 1$ bei etwa $70^\circ C$, Reaktionszeit 30 Min., oder bei $5-6^\circ C$ innerhalb von 10 Stdn.

A. Nitromethan als Ligand

Die erhaltenen Komplexverbindungen vom Typ 1 sind klebrige Niederschläge, lichtgelb (Al), braun (Fe) und hellviolett (Cr). Diese Niederschläge sind unbeständig, sie wechseln ihr Aussehen sogar während des Trocknens im Vak.-Exsikkator über P_2O_5 .

Für Komplexverbindungen des Typs 2 sind die analytischen Ergebnisse weniger befriedigend. Dies ist einerseits durch teilweise Deprotonisierung unter Abspaltung von HCl, andererseits durch die schwächeren Chloridiondonoreigenschaften der Trichloride bedingt.

Die beständigste Nitromethanverbindung des Typs 1 ist die mit Al, was übereinstimmend mit dem Verhalten des $AlCl_3$ (besserer Chlorionendonator als $FeCl_3$ und $CrCl_3$) ist.

B. Nitrobenzol als Ligand

Die beständigsten sind die des Typs 1, speziell im Falle des Al. Komplexverbindungen des Typs 2 und 3 sind bedeutend unbeständiger gegenüber Luftfeuchtigkeit.

Die Komplexverbindungen dieser Reihe erhält man als mikrokristalline Niederschläge, gelb gefärbt im Falle des Al, licht- bis dunkelbraun für Fe und weiß-grau mit violetten Nuancen für Cr.

Im Falle der Komplexverbindungen mit Cr findet die Reaktion langsamer statt und es konnten keine Arbeitsbedingungen gefunden werden, unter welchen die eingesetzte Gesamtmenge des $CrCl_3$ vollständig reagiert, obwohl man auch bei höheren Temperaturen, unter Verwendung eines Ligand- und $SbCl_5$ -Überschusses mit einer längeren Reaktionszeit gearbeitet hat. ($CrCl_3$ ist in einem Gemisch von CCl_4 und $C_6H_5NO_2$ schwer löslich.)

C. α -Nitronaphthalin als Ligand

Die mikrokristallinen Niederschläge (rot für Al, dunkelrot für Fe) sind vom Typ 2.

Die analytischen Ergebnisse sind in Tab. 1 angezeigt.

Tabelle I

Verbindung	% Cl		% Sb		% M		% N		Nitrokompon.		Farbe
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	
Al(C ₆ H ₅ NO ₂) ₃ (SbCl ₆) ₃	45,50	44,62	26,10	25,48	1,90	1,87	3,10	3,13	26,50	—	zitronengelb
Al(C ₆ H ₅ NO ₂) ₆ (SbCl ₆) ₃	36,09	35,55	20,66	19,85	1,53	1,67	4,75	4,59	41,72	40,01	lichtgelb
Al ₂ Cl ₂ (C ₆ H ₅ NO ₂) ₄ (SbCl ₆) ₄	47,15	47,48	24,29	24,19	2,75	2,49	2,86	2,82	25,18	—	blaußgelb
Fe(C ₆ H ₅ NO ₂) ₃ (SbCl ₆) ₃	44,68	44,42	25,58	25,00	3,91	3,90	2,96	3,28	25,85	—	braun
Fe(C ₆ H ₅ NO ₂) ₆ (SbCl ₆) ₃	35,50	34,72	20,47	19,80	3,10	2,88	4,69	4,80	41,03	41,91	dunkelbraun
Fe ₂ Cl ₂ (C ₆ H ₅ NO ₂) ₄ (SbCl ₆) ₄	45,81	45,14	24,23	23,63	5,55	5,23	2,78	2,94	24,41	—	licht-gelb
Cr(C ₆ H ₅ NO ₂) ₃ (SbCl ₆) ₃	44,85	43,98	25,66	24,79	3,65	3,33	2,95	3,13	25,84	—	licht-violett
Cr(C ₆ H ₅ NO ₂) ₆ (SbCl ₆) ₃	35,58	34,60	20,37	19,60	2,90	3,11	4,68	4,81	41,15	42,02	licht-violett
Al(α-C ₁₀ H ₇ NO ₂) ₃ (SbCl ₆) ₃	41,19	39,81	23,58	23,44	1,73	1,81	—	—	33,50	33,03	rot

IR-Spektren

Auf Grund der IR-Spektren wurden folgende Typen von Komplexverbindungen festgestellt:

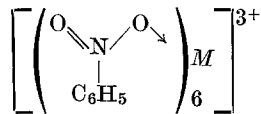
1. $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_6(\text{SbCl}_6)_3$; $M = \text{Al, Fe}$.

In diesem Fall fungiert der Ligand einzähnig und koordiniert durch ein Sauerstoffatom der NO_2 -Gruppe, was aus dem Spektrum durch die Spaltung des Absorptionsbandes $\nu_{\text{NO}_2\text{asymm}}$ ersichtlich ist.

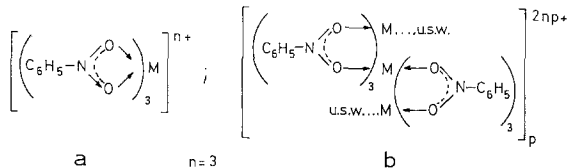
2. $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_3(\text{SbCl}_6)_3$; 3. $M\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2(\text{SbCl}_6)_2$; ($M = \text{Al, Fe}$).

In diesen Fällen fungieren die Liganden zweizähnig, wie sich aus der Verschiebung der Absorptionsbande $\nu_{\text{NO}_2\text{asymm}}$ ergibt.

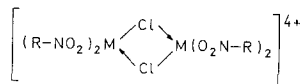
Die Absorptionsbande $\nu_{\text{NO}_2\text{symm}}$ wird durch die Komplexierung kaum verändert, die Absorptionsbande δ_{NO_2} der Deformierung und $\nu_{\text{O-N}}$ werden in den Bereich größerer Wellenlängen verschoben.



Die Komplexverbindungen des Typs 2 könnten monomer (a) oder polymer (b) sein:



Für die Komplexverbindungen des Typs 3 wird folgende Struktur vorgeschlagen:



Schlußbetrachtung

Von den Hexachloroantimonaten dreiwertiger Metalle mit Nitromethan, Nitrobenzol und α -Nitronaphthalin sind diejenigen des Al des Typs 1 im Falle NM und NB als Ligand und des Typs 2 im Falle α - NN .

Literatur

- ¹ C. Drăgulescu, E. Petrovici und Iuliana Lupu, Mh. Chem. **105**, 1170 (1974).
- ² C. Drăgulescu, E. Petrovici und Iuliana Lupu, Mh. Chem. **105**, 1176 (1974).
- ³ L. Schmerling, Ind. Engng. Chem. **40**, 2072 (1948).
- ⁴ I. Reichel und R. Vilceanu, Chem. Abstr. **54**, 4361b (1960).
- ⁵ P. Gagnaux und B. P. Susz, Helv. Chim. Acta **44**, 1132 (1961).
- ⁶ H. J. Emeléus und G. S. Ruv, J. Chem. Soc. **1958**, 4245.
- ⁷ N. Logan und W. B. Simpson, Spectrochim. Acta **21**, 857 (1965).
- ⁸ A. P. Zuur, J. J. Van Houte und W. L. Groeneveld, Rec. Trav. Chim. Pays-bas **87**, 757 (1968).
- ⁹ V. Gutmann, G. Hample und W. Lux, Mh. Chem. **96**, 533 (1965).
- ¹⁰ M. Baaz, V. Gutmann, L. Hübner, F. Mairinger und T. S. West, Z. anorg. allgem. Chem. **311**, 302 (1961).
- ¹¹ V. Gutmann, Allgem. und prakt. Chem. **23**, 178 (1972).
- ¹² V. Gutmann, Chemische Funktionslehre. Wien-New York: Springer. 1971.
- ¹³ A. P. Zuur und W. L. Groeneveld, Rec. Trav. Chim. Pays-bas **86**, 1089 (1967).
- ¹⁴ M. Ia. Sliakman und E. S. Vaserman, J. prikl. Him. **27**, 445 (1954).
- ¹⁵ V. Gutmann, Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions. Wien-New York: Springer. 1968.

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