

## Notiz über stabile Quecksilber(I)-Sauerstoff-Verbindungen Verbindungen des Quecksilber(I)-nitrats mit gesättigten organischen Ethern

Klaus Brodersen\* und Rainer Eder

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,  
Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 22. September 1976

Im allgemeinen stößt die Darstellung von Quecksilber(I)-Sauerstoff-Verbindungen auf große Schwierigkeiten, da Reaktionen der Quecksilber(I)-Ionen (weiche Säure) mit den Sauerstoffatomen organischer Ether (harte Base) leicht zur Disproportionierung in  $\text{Hg}^0$  und  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen führen<sup>1–4)</sup>. Sie gelang jetzt durch Vereinigung absolut methanolischer Quecksilber(I)-nitrat-Lösung mit 1,4-Dioxan im Überschuß. Die stabile Verbindung  $\text{Hg}_2(1,4\text{-Dioxan})(\text{NO}_3)_2$  wird dabei in kristallisierter Form erhalten.

$\text{Hg}_2(\text{diglyme})_2(\text{NO}_3)_2$  wurde aus einer gesättigten Lösung von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in Diethylenglycoldimethylether (diglyme) nach Zusatz von Orthoameisensäure-triethylester als wasserentziehendes Mittel kristallisiert gewonnen. Beide Verbindungen geben beim Erhitzen den organischen Liganden wieder ab, können aber unter  $\text{N}_2$ -Schutzgasatmosphäre längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden.

### Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren (im Bereich  $300\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  in KBr) zeigen die IR-aktiven Schwingungen  $\nu_2$  und  $\nu_3$  des planaren Nitrat-Ions bei  $824$  und  $1370\text{ cm}^{-1}$ , sowie die Kombinationsschwingungen  $\nu_1 + \nu_4$  bei  $1760$  und  $\nu_1 + \nu_3$  bei  $2420\text{ cm}^{-1}$ . Die Bandenlagen der Liganden sind mit Ausnahme der C–O-Schwingungsbanden, die durch die Ausbildung einer Bindung mit der  $\text{Hg}_2^{2+}$ -Gruppierung beeinflußt werden, im Komplex nur wenig verändert.  $\text{H}_2\text{O}$ -Schwingungsbanden sind in den Komplexen nicht mehr festzustellen. Ramanspektren wurden im Bereich  $50\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. In Anlehnung an frühere Arbeiten<sup>5–7)</sup> werden für die ramanintensive Hg–Hg-Schwingungsfrequenz folgende Zuordnungsvorschläge unterbreitet.

Verbindung	Hg–Hg
$\text{Hg}_2(1,4\text{-Dioxan})(\text{NO}_3)_2$ (1)	166
$\text{Hg}_2(\text{diglyme})_2(\text{NO}_3)_2$ (2)	164

In 1 sind zwei Anordnungen der 1,4-Dioxan-Brückenmoleküle denkbar, eine Sessel ( $C_{2h}$ )- und eine symmetrische ( $C_{2v}$ ) oder asymmetrische ( $C_2$ ) Boot-Konformation<sup>8)</sup>. In den Spektren des

<sup>1)</sup> D. Grđenic, J. Chem. Soc. 1956, 1312.

<sup>2)</sup> M. J. Taylor, Metal-to-Metal Bonded States of the Main Group Elements, Academic Press, London, New York, San Francisco 1975.

<sup>3)</sup> R. A. Potts und R. L. Allred, Inorg. Chem. 5, 1066 (1966).

<sup>4)</sup> D. L. Kepert, D. Taylor und A. H. White, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 392.

<sup>5)</sup> M. Goldstein, Spectrochim. Acta 22, 1389 (1966).

<sup>6)</sup> J. Limmer, N. Hacke und K. Brodersen, Chem. Ber. 106, 2185 (1973).

<sup>7)</sup> K. Brodersen, R. Eder und H. Menne, Chem. Ber. 109, 2762 (1976).

<sup>8)</sup> L. W. Daasch, Spectrochim. Acta 15, 726 (1959).

Adduktes ist zwar eine Verschiebung der Banden, nicht aber das Auftreten neuer Banden zu beobachten. Aus dem Vergleich der IR- mit den Raman-Spektren ergibt sich, daß Banden des 1,4-Dioxans im Komplex entweder nur in Raman- oder nur in IR-Spektren auftreten. Das deutet auf ein Symmetriezentrum und damit auf eine Sesselkonfiguration der 1,4-Dioxanmolekel hin. Die IR-Banden der C—O-Schwingungen von 1,4-Dioxan, die im freien Liganden bei 874 und 1124  $\text{cm}^{-1}$  liegen<sup>9)</sup>, sind im Komplex erwartungsgemäß erniedrigt auf 855 und 1102  $\text{cm}^{-1}$ , was auf eine Wechselwirkung  $\text{Hg} \cdots \text{O}$  zurückzuführen ist, die eine Verminderung der C—O-Bindungskräfte im 1,4-Dioxan bewirkt.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

C,H,N-Bestimmungen wurden nach den bekannten Verfahren der Mikroanalyse ausgeführt. Wegen des Hg-Gehaltes der Substanzen wurde an die übliche Rohrfüllung eine Goldpulverfalle angefügt. Zur Quecksilberbestimmung wurde ungefähr 200 mg Substanz in verd. Salpetersäure heiß gelöst. Anschließend wurde mit 5proz. NaCl-Lösung das Quecksilber(I) als  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ausgefällt und gravimetrisch bestimmt.

IR-Spektren: KBr-Preßlinge, Perkin-Elmer-Gitterspektrometer, Modell 621; Raman-Spektren: Krypton-Ionen-Laser der Firma Cary, Modell 82. — Thermogravimetrische Analysen wurden mit einem DU PONT 950 Analysator durchgeführt.

*1,4-Dioxanquecksilber(I)-dinitrat*: 20 ml einer gesättigten Lösung von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in absol. Methanol (30 mg/ml) werden mit 15 ml 1,4-Dioxan versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht im Kühlschrank erhält man farblose Nadeln. Beim Erhitzen tritt ab 85°C langsame Trübung der Kristalle ein, bei 105–110°C rasche Zersetzung zu einem farblosen amorphen Pulver. Ausb. 85%.

$[\text{C}_4\text{H}_8\text{Hg}_2\text{O}_2](\text{NO}_3)_2$  (613.3) Ber. C 7.83 H 1.31 Hg 65.41 N 4.57

Gef. C 8.07 H 2.0 Hg 65.1 N 4.94

TGA: Abspaltung von 1,4-Dioxan bei 110°C: 14.4% (ber. 14.35%)

*Bis(diethylenglycoldimethylether)quecksilber(I)-dinitrat*: Zu 20 ml einer gesättigten Lösung von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in Diethylenglycoldimethylether gibt man unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre 10 ml frisch dest. Orthoameisensäure-triethylester und stellt die farblose Lösung in den Kühlschrank. Nach einigen Tagen fallen farblose Quader aus, die sich nach dem Trocknen bei 65°C in undurchsichtige Nadeln umwandeln und bei 140°C unter Gelbfärbung zersetzen. Ausb. 98%.

$[\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Hg}_2\text{O}_6](\text{NO}_3)_2$  (793.6) Ber. C 18.16 H 3.55 Hg 50.55 N 3.53

Gef. C 17.85 H 3.39 Hg 49.8 N 3.09

TGA: Abspaltung von diglyme bei 65°C: 33.6% (ber. 33.8%)

<sup>9)</sup> D. A. Ramsay, Proc. R. Soc. London, Ser. A 190, 562 (1947).