

## 91. Aromatenkomplexe von Quecksilber

von R. Baur, M. Schellenberg und G. Schwarzenbach

(29. I. 62)

Unter den seit der Entdeckung des Ferrocens eifrig untersuchten Metallcyclopentadienylen<sup>1)</sup> gibt es Salze (bestehend aus Metallkation und Anion  $C_5H_5^-$ ),  $\sigma$ -Verbindungen (einer Alkylverbindung des Metalls gleichend, indem dieses nur mit einem einzigen der 5 C-Atome von  $C_5H_5$  verbunden ist) und die sog. Aromatenkomplexe, die meistens Sandwich-Struktur haben und bei denen die verbindenden Elektronen in Molekelorbitalen sitzen, die man sich durch Kombination der  $\pi$ -Orbitale des aromatischen Anions  $C_5H_5^-$  und der  $d$ -,  $s$ - und  $p$ -Orbitale des Metallions zustandegedungen denken kann<sup>2)</sup>. Es sind insbesondere die Übergangsmetalle, welche mit Cyclopentadien solche Aromatenkomplexe bilden. Dass es das aromatische  $\pi$ -Elektronensystem ist, welches die Bindung vermittelt, erkennt man besonders eindrücklich daran, dass man das Anion  $C_5H_5^-$  bei mehreren Übergangsmetallen durch eine ungeladene aromatische Molekel, wie Benzol, ersetzen kann<sup>3)</sup>.

Vom Quecksilber sind bisher keine Aromatenkomplexe isoliert worden, da die Cyclopentadienyl-Verbindung dieses Metalls  $Hg(C_5H_5)_2$  eine  $\sigma$ -Verbindung ist<sup>1)</sup> und mit Dialkylquecksilber  $CH_3-Hg-CH_3$  verglichen werden muss. Bei der Suche nach neuen Möglichkeiten, organische Molekeln clathratartig in anorganische Kristallgitter einzubauen<sup>4)</sup>, sind wir auf einige bemerkenswerte Verbindungen gestossen, bei denen Benzol im Gitter von Quecksilberrhodanidkomplexen festgehalten wird. Die Verbindungen sind genau stöchiometrisch zusammengesetzt, entsprechend der Formel  $\{MHg_2(SCN)_6, C_6H_6\}$ , wobei M:  $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$  oder  $Cd^{II}$  bedeutet. Um Clathratverbindungen kann es sich vor allem deshalb nicht handeln, weil die entsprechenden benzolfreien Gitter, also Verbindungen der Zusammensetzung  $\{MHg_2(SCN)_6\}$ , beim  $Co^{II}$  und  $Cd^{II}$  gar nicht existieren. Die Farbe und das Reflexionsspektrum der Ni- und der Co-Verbindung beweisen, dass das zweiwertige Kation M in der Benzolverbindung oktaedrisch koordiniert ist und zwar sicherlich mit dem N der Rhodanogruppen, denn in allen Quecksilber-Rhodanokomplexen sitzt der Schwefel stets am Hg<sup>5)</sup>, welches eine spezielle Vorliebe für Ligandatome niedriger Elektronegativität besitzt. Wenn die N der 6 Rhodanogruppen aber an das Kation M koordiniert sind, so verbleiben in der Benzolverbindung für jedes Quecksilberatom nur 3 S für die Koordination übrig. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass das Benzol die vierte Koordinationsstelle besetzt, und zwar gleichzeitig von zwei Quecksilber-Ionen, was zum Strukturvorschlag der Formel I für die Formeleinheit der Kristallverbindung führt. Diese soll lediglich die Koordinationsverhältnisse von  $Hg^{II}$  und  $M^{II}$  andeuten. Es ist nicht

<sup>1)</sup> E. O. FISCHER & H. P. FRITZ, *Advances inorg. Chemistry Radiochemistry* 1, 55 (1959).

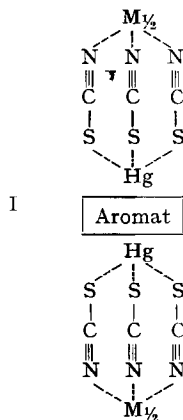
<sup>2)</sup> J. D. DUNITZ & L. E. ORGEL, *Nature* 171, 121 (1953); *idem*, *J. chem. Physics* 23, 954 (1955); E. RUCH & E. O. FISCHER, *Z. Naturforsch.* 7B, 676 (1952).

<sup>3)</sup> E. O. FISCHER & N. HAFNER, *Z. Naturforsch.* 10B, 665 (1955).

<sup>4)</sup> R. BAUR & G. SCHWARZENBACH, *Helv.* 43, 842 (1960).

<sup>5)</sup> H. SCOLONDI, *Acta crystallogr.* 6, 651 (1953).

daran zu zweifeln, dass die beiden Kationen über SCN miteinander verknüpft sind, wofür auch das IR.-Spektrum klare Hinweise gibt. Für diese Verknüpfung bestehen aber natürlich verschiedene Möglichkeiten, und es ist wohl wahrscheinlich, dass ein bestimmtes, herausgegriffenes Hg über drei SCN mit drei verschiedenen individuellen M verbunden ist, so dass das  $M_{1/2}$  im Strukturvorschlag drei verschiedene Atome  $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$  oder  $Cd^{II}$  bedeuten kann, eine Frage, die nur durch eine röntgenkristallographische Strukturaufklärung zu beantworten ist.



Nach diesem Strukturvorschlag tritt das Benzol als Koordinationspartner für  $Hg^{2+}$  auf, so dass man es mit einem Quecksilber-Aromatenkomplex zu tun hat. Das Benzol kann in der Tat durch andere Aromaten, wie Toluol, Xylol und Naphtalin, nicht aber durch aliphatisch-cyclische Kohlenwasserstoffe (wie Cyclohexan) ersetzt werden. Ein sehr unbeständiges rotes Addukt entstand auch mit Cyclopentadien, welches nach unserem Strukturvorschlag ein Olefinkomplex wäre, während Cyclohexen, mit nur einer Doppelbindung, nicht eingebaut wird.

*Bildung.* Wenn man zu der farblosen, mit überschüssigem Rhodanid versetzten Lösung eines  $Hg^{II}$ -Salzes die rosafarbene Lösung eines  $Co^{II}$ -Salzes hinzufügt, so fallen tief blaue Kristalle des ziemlich schwerlöslichen Doppeltetrahedranides  $\{CoHg(SCN)_4\}$  aus. Die blaue Farbe ist typisch für  $Co^{II}$  mit tetraedrischer Koordination, welche mit den N-Atomen von  $NCS^-$  erfolgt, während die S-Atome das Quecksilber tetrahedrisch umgeben<sup>5)</sup>. Eine auffallend andere Erscheinung erhält man, wenn die Lösungen von Rhodanomercurat und  $Co^{2+}$  in Gegenwart von Benzol miteinander gemischt werden, wobei man durch kräftiges Rühren für eine gute Dispergierung des Kohlenwasserstoffs zu sorgen hat, denn dabei erhält man statt des blauen, einen intensiv rosafarbenen Niederschlag der Zusammensetzung  $\{CoHg_2(SCN)_6 \cdot C_6H_6\}$ . Die Isolierung geschah durch Filtration durch eine Glasfritte, Waschen mit etwas Wasser, dann abs. Alkohol und Benzol, worauf im  $N_2$ -Strom getrocknet wurde.

Da es sich bei obiger Darstellung um eine rasche Fällungsreaktion handelt, ist das erhaltene Produkt nur mikrokristallin. Es kann aber in grösseren Kristallen erhalten werden, wenn man das Kobaltsalz zu einem unter Rückfluss kochenden Gemenge von Benzol und wässriger Rhodanomercurat-Lösung hinzugibt und dann abkühlen lässt. Weiter kann man eine mit Essigsäure und Acetat auf etwa pH 5 gepufferte wässrige Lösung des Rhodanomercurates mit der benzolischen Lösung von Kobalt(II)-

acetylacetonat überschichten. Der in Wasser unlösliche, in organischen Solventien aber lösliche, ungeladene Chelatkomplex reagiert dann an der Grenze der beiden flüssigen Phasen mit den Wasserstoffionen des wässrigen Puffers, so dass sich an der Berührungstelle der beiden Flüssigkeiten  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen bilden. Deshalb wachsen an dieser Grenzfläche gut ausgebildete Kriställchen heran, die Kantenlängen bis zu etwa 1 mm erreichen können, bevor sie wegen ihres grösseren spezifischen Gewichtes auf den Gefässboden sinken und dann natürlich nicht mehr weiterwachsen können, weil dort das Kobalt und das Benzol fehlen. Die roten Kristalle haben eine Dichte von  $2,65 \text{ g/cm}^3$ , sind triklin und ihre Elementarzelle hat folgende Abmessungen<sup>6)</sup>:

$$a = 7,49 \text{ \AA}, b = 8,60 \text{ \AA}, c = 8,73 \text{ \AA}; \alpha = 98^\circ 53', \beta = 99^\circ 06', \gamma = 95^\circ 35'.$$

Es ist eine Formeleinheit pro Elementarzelle vorhanden.

Wenn man die Fällung des Kobaltquecksilberrhodanides in Gegenwart von Toluol, *o*-, *m*-, *p*-Xylol oder nach Zugabe einer ätherischen Lösung von Naphtalin oder Anthracen vornimmt, erhält man ebenfalls rote Verbindungen, in denen der jeweils zugesetzte Kohlenwasserstoff eingeschlossen ist. Allerdings muss man dabei noch sorgfältiger als bei der Herstellung der Benzolverbindung darauf achten, dass keine Kristallkeime des blauen, Aromat-freien Doppelrhodanides anwesend sind oder entstehen, da sonst einfach das blaue  $\{\text{CoHg}(\text{SCN})_4\}$  ausfällt. Oft bildet sich die blaue neben der roten Verbindung, besonders gegen das Ende der Fällung. Die roten Kristalle mit *o*- und *m*-Xylol, Naphtalin und Anthracen geben den Aromaten auch leichter ab beim Trocknungsprozess oder Aufbewahren, was an dem auffallenden Farbwechsel von rot nach blau jeweils leicht zu verfolgen ist.

Mit Cyclohexan und Cyclohexen wurde nie, auch nicht spurenweise, ein rotes Addukt erhalten, aber auch nicht mit Mesitylen, was wir auf sterische Behinderung des Einbaus dieses Aromaten in das Kristallgitter zurückführen möchten. Äthylbenzol wird teilweise eingebaut; man kann aber kein sauberes rotes Produkt erhalten.

Analog wie die rote Kobaltverbindung kann man die Benzolhaltigen Doppelrhodanide des Nickels und Cadmiums erzeugen, indem man Lösungen von  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  bzw.  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  zu der Lösung des Rhodanomercurates hinzusetzt, in welcher man Benzol dispergiert hat. Ganz im Gegensatz zu den Kobaltverbindungen ist es beim Arbeiten mit Ni und Cd aber nicht möglich, am Auftreten einer besonderen Färbung zu erkennen, ob sich der aromatische Kohlenwasserstoff eingelagert hat oder nicht. Alle Cadmiumverbindungen sind natürlich farblos und die Nickelverbindungen sind hellblau, sowohl die mit als auch diejenige ohne Benzol.

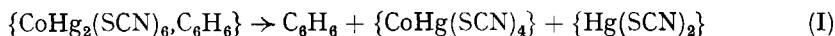
Bei der Ausfällung von Zinkquecksilberrhodanid und Kupfer(II)-quecksilberrhodanid konnten wir in zahlreichen Versuchen nie einen Einbau von Benzol beobachten, was darauf hinweist, dass es notwendig ist, dass das neben  $\text{Hg}^{\text{II}}$  eingesetzte andere zweiwertige Metallion eine octaedrische Koordinationssphäre betätigt.

*Stabilität.* Die Aromat-haltigen Verbindungen sind alle gegenüber den Aromat-freien Doppelrhodaniden thermodynamisch instabil. Das kann man an der freiwilligen Umwandlung erkennen, die besonders bei der roten Kobalt-Benzol-Verbindung eingehender untersucht worden ist.

<sup>6)</sup> Herrn Prof. A. NIGGLI und Herrn A. KOUTAISSOFF danken wir für die Durchführung der goniometrischen und röntgenographischen Messungen.

Der Niederschlag  $\{\text{CoHg}_2(\text{SCN})_6, \text{C}_6\text{H}_6\}$  kann nach dem Auswaschen (Alkohol, Benzol) bei Raumtemperatur mehrere Stunden bei einem Vakuum von  $10^{-3}$  Torr getrocknet werden, ohne dass Benzol abgegeben wird. Beim Aufbewahren tritt dann aber je nach Probe nach Tagen, Wochen oder Monaten langsame Zersetzung ein. Sie beginnt gewöhnlich am Hals des Präparatenröhrchens, wo das beim Zerreiben der roten Körner zwischen Stopfen und Glaswand entstehende Pulver blau anzulaufen beginnt. Von dort setzt sich die «blaue Infektion» sehr langsam durch das ganze Präparat fort. Spuren von Feuchtigkeit wirken dabei beschleunigend. In Polyäthylengefäßen halten sich die roten Pulver besser als in Glasgefäßen, und einige konnten über 2 Jahre unverändert aufbewahrt werden. Am beständigsten sind gut kristallisierte Präparate.

Die Kristalle reagieren aber empfindlich auf mechanischen Druck, denn wenn man sie in einer Achatschale zerkleinert, entsteht da, wo der Pistill durchfährt, ein blauer Strich und man erhält ein blauer und blauer werdendes Pulver. Beim Erwärmen beginnt sich rotes Pulver (erhalten durch Fällung) oberhalb des Siedepunktes des eingeschlossenen Kohlenwasserstoffes rasch zu zersetzen, die Benzolverbindung also oberhalb  $80^\circ$  und die Toluolverbindung oberhalb  $110^\circ$  usw. Die Zersetzung kann eindrucklich demonstriert werden, wenn man rotes Pulver in einem Reagenzglas in ein durchsichtiges Ölbad von etwa  $110^\circ$  eintaucht, da die Farbe des Festkörpers dann in ein tiefes Blau übergeht und Benzol wegdestilliert, das am Hals des Röhrchens angezündet werden kann. Eine gas-chromatographische Untersuchung zeigte, dass bei der Zersetzung reines Benzol entsteht. Der blaue Rückstand ist, wie das Debyeogramm zeigte, ein äquimolekulares Gemenge von Quecksilberrhodanid und Kobaltrhodanomercurat. Wenn man die Zersetzung in siedendem Wasser vornimmt, so sinkt das entstehende  $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$  als blauer Niederschlag auf den Boden und aus der überstehenden Lösung kristallisiert beim Erkalten das farblose  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  aus.



In der ältern Literatur ist auch ein Kobaltquecksilberrhodanid der Zusammensetzung  $\{\text{CoHg}_2(\text{SCN})_6\}$  beschrieben<sup>7)</sup>. Es soll entstehen, wenn eine mit  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  gesättigte Lösung von Ammoniumrhodanid mit einer Lösung von Kobaltnitrat gefällt wird. Nacharbeiten dieser Vorschrift lieferte aber stets Fällungen, die nicht stöchiometrisch zusammengesetzt waren und sich auch röntgenographisch als Gemische von  $\{\text{Hg}(\text{SCN})_2\}$  und  $\{\text{CoHg}(\text{SCN})_4\}$  erwiesen. Die Verbindung  $\{\text{CoHg}_2(\text{SCN})_6\}$  existiert offenbar nicht! Auch die Zersetzung der entsprechenden Cadmiumverbindung erfolgt analog (I) und liefert ein Gemisch von  $\{\text{Hg}(\text{SCN})_2\}$  und  $\{\text{CdHg}(\text{SCN})_4\}$ . Möglicherweise entsteht bei der Zersetzung der Nickelverbindung ein einheitlicher Rückstand  $\{\text{NiHg}_2(\text{SCN})_6\}$ , denn wir konnten nach einer alten Vorschrift<sup>8)</sup> durch Fällen eine Verbindung dieser stöchiometrischen Zusammensetzung erhalten. In bezug auf die Frage, ob die von uns entdeckten Verbindungen als Clathrate angesprochen werden dürfen, ist aber der Befund, dass es für  $\{\text{CoHg}_2(\text{SCN})_6, \text{Aromat}\}$  und  $\{\text{CdHg}_2(\text{SCN})_6, \text{Aromat}\}$  keine entsprechende Aromat-freie Verbindung gibt, von Wichtigkeit.

Da die roten Kristalle mit dem Aromaten im Gitter thermodynamisch instabil sind, ist ihre Entstehung nur möglich, wenn sie sich gegenüber den blauen Kristallen

<sup>7)</sup> H. E. WILLIAMS, «Cyanogen Compounds», 2nd Edition, Edward Arnold & Co., London 1948.

<sup>8)</sup> E. ORLOW, Ж 37, 1271 (1905).

von  $\{\text{HgCo}(\text{SCN})_4\}$  durch eine grössere Keimbildungsgeschwindigkeit auszeichnen. Der Gedanke, dass vielleicht eine Kenntnis der Konzentrationen der verschiedenen komplexen Spezies in der Lösung, in der die Fällung erzeugt wird, eine Erklärung für die unterschiedliche Keimbildungsgeschwindigkeit liefern würde, veranlasste uns, das Gleichgewicht des Systems  $\text{Hg}^{2+}$  und  $\text{SCN}^-$  aufzuklären. Dabei wurden für die Komplexe  $\text{Hg}(\text{SCN})^+$ ,  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ ,  $\text{Hg}(\text{SCN})_3^-$  und  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$  die folgenden Bildungskonstanten gefunden:  $K_1 = 1,0 \cdot 10^9$ ,  $K_2 = 1,0 \cdot 10^8$ ,  $K_3 = 608$  und  $K_4 = 60$  (gültig für  $20^\circ$  und  $\mu = 0,1$ )<sup>9)</sup>. Mit diesen Zahlen lässt sich die Verteilung des Hg über die verschiedenen Spezies bei den Bedingungen der Herstellung der Aromatenkomplexe ausrechnen. Als Ergebnis erhält man, dass dabei etwa 80% des anwesenden Quecksilbers als  $\text{Hg}(\text{SCN})_3^-$  und 20% als  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$  vorliegen, wenn Quecksilber und Rhodan jeweils im molaren Verhältnis 1:4 mit Totalkonzentrationen von 0,05 bzw. 0,20 Molen/Liter eingesetzt werden (werden weniger als die 4 Mol. Rhodan pro Hg verwendet, so kann das ziemlich schwerlösliche  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  ausfallen). Das Teilchen, welches  $\text{Hg}^{2+}$  und  $\text{SCN}^-$  in demselben Verhältnis enthält wie die schneller entstehenden roten Kristalle, ist also in der Tat der hauptsächlichste Komplex innerhalb der Lösung, doch ist der Konzentrationsunterschied gegenüber  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$  nicht so gross, dass damit die offenbar viel kleinere Bildungsgeschwindigkeit der Keime der blauen Verbindung (mit  $\text{Hg}:\text{SCN} = 1:4$ ) erklärt würde.

Als eine weitere Erklärungsmöglichkeit wurde vermutet, dass schon in der homogenen Lösung Assoziate des Benzols mit Quecksilberrhodanid anwesend sein könnten, die dann als Einheiten direkt in den roten Kristall übernommen würden. In der Tat erhöht die Anwesenheit von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  die Löslichkeit von Benzol in Wasser, was mit der Bildung eines Adduktes  $[\text{C}_6\text{H}_6, \text{Hg}]^{2+}$  erklärt werden kann, welches aber nur eine Bildungskonstante von etwa 1 hätte. Auch in Lösungen der Quecksilberrhodanide ist Benzol etwas löslicher als in Wasser, doch ist auch hier die Zunahme so gering, dass höchstens 1–2% eines eventuellen Komplexes der Zusammensetzung  $[\text{C}_6\text{H}_6, \text{Hg}(\text{SCN})_3]^-$  anwesend sein können.

Wahrscheinlicher als die gegebenen Deutungen scheint uns, dass die Verzögerung der Bildung der blauen Kristalle von  $\{\text{CoHg}(\text{SCN})_4\}$  damit zusammenhängt, dass das Kobalt von der oktaedrischen Koordination mit Wasser in die tetraedrische mit dem N der Rhodanogruppen überwechseln muss, während die Bildung der roten Verbindung  $\{\text{CoHg}_2(\text{SCN})_6, \text{C}_6\text{H}_6\}$  für das Übergangsmetall mit keinem Wechsel der Symmetrieverhältnisse verbunden ist. Sicher ist, dass sich die blauen und roten Kristalle lediglich in der Keimbildungs- nicht aber in der Wachstumsgeschwindigkeit voneinander unterscheiden. Ist nämlich das Gefäss, in dem die Fällung vorgenommen wird, mit Keimen der blauen Verbindung «infiziert», so entsteht neben der roten auch die blaue Fällung, oder es entsteht überhaupt kein roter Aromatenkomplex. Auf Abwesenheit von «blauen Keimen» muss bei der Herstellung sorgfältig Rücksicht genommen werden.

*Optisches Verhalten.* Es ist schon darauf hingewiesen worden, dass die für oktaedrische Co(II)-Komplexe typische Rosafärbung der Verbindungen  $\{\text{CoHg}_2(\text{SCN})_6, \text{Aromat}\}$  darauf schliessen lässt, dass in derselben das Kobalt ebenfalls oktaedrisch

<sup>9)</sup> Soll demnächst veröffentlicht werden.

koordiniert ist. Die Fig. 1 ermöglicht mit den Reflexionsspektren<sup>10)</sup> zweier Kristallpulver einen quantitativen Vergleich. Die numerischen Ordinatenwerte sind dabei nicht wichtig, da je nach der Körnung der Pulver die Streuintensität verschieden sein kann. Man erkennt aber, dass die Benzolverbindung im sichtbaren Spektralbereich weitgehend dieselben Maxima und Schultern aufweist wie der Aquokomplex  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ . Ganz anders reflektieren die blauen Verbindungen, nämlich  $\{\text{CoHg}(\text{SCN})_4\}$  und das Zersetzungsprodukt des Aromatenkomplexes, die sich nur dadurch voneinander unterscheiden, dass das letztere neben dem Doppelnitrid noch das farblose  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  enthält.

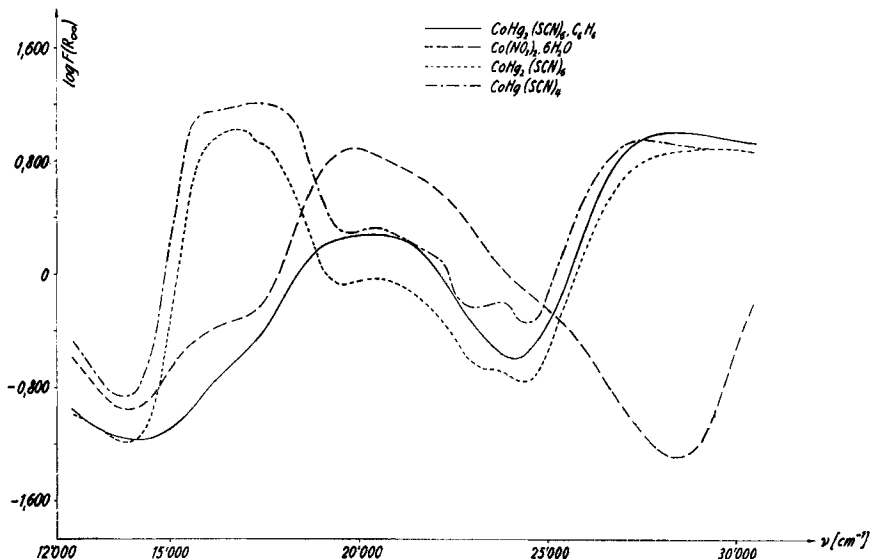


Fig. 1. Reflexionsspektren vom pulverförmigen Aromatenkomplex, Kobalt(II)-nitrat-hydrat, dem zersetzten Aromatenkomplex, und vom einheitlichen Doppelnitrid

Die Fig. 2 zeigt einen kleinen Ausschnitt aus dem IR.-Spektrum des Benzol enthaltenden Kobaltquecksilberrhodanids, aufgenommen in Nujol. Bemerkenswert ist die ausserordentliche Schärfe der vom Rhodan herrührenden Bande bei  $2160\text{ cm}^{-1}$ , weil sie beweist, dass nur eine einzige Sorte von SCN-Gruppen vorhanden sein kann. Die Lage dieser CN-Streckfrequenz entspricht zweifach koordiniertem Rhodan. Wie WILLIAMS<sup>11)</sup> zeigte, absorbiert nämlich ein salzartiges Rhodanid ( $\text{KSCN}$ ) bei  $2020\text{ cm}^{-1}$ , ein einfach mit dem Schwefelatom koordiniertes Rhodan ( $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ ) bei  $2100\text{ cm}^{-1}$  und eine Rhodangruppe, die eine Brücke zwischen zwei Metallatomen bildet zwischen  $2140$  und  $2160\text{ cm}^{-1}$ .

Wenn das Kobalt oktaedrisch koordiniert ist und sämtliche Rhodangruppen sich in Brückenstellung zwischen Co und Hg befinden, so verbleiben pro Quecksilber nur 3 Koordinationspartner, weshalb angenommen wurde, dass der aromatische Kohlenwasserstoff als vierter Ligand diene. Das führte zum Strukturvorschlag der Formel I.

<sup>10)</sup> Herrn Prof. G. KORTÜM, Tübingen, möchten wir für die Aufnahme dieser Spektren bestens danken.

<sup>11)</sup> P. C. H. MITCHELL & R. J. P. WILLIAMS, J. chem. Soc. 1960, 1912.

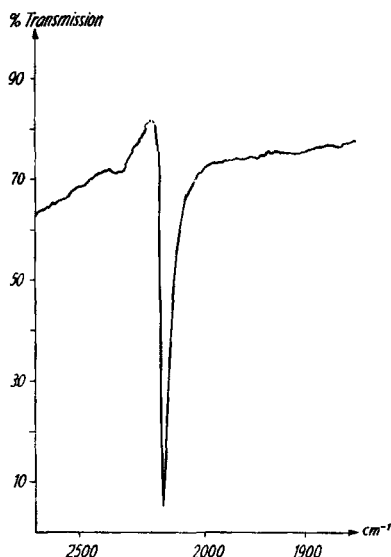


Fig. 2. Ausschnitt aus dem IR.-Spektrum des Aromatenkomplexes  
\* $\text{CoHg}_2(\text{SCN})_6, \text{C}_6\text{H}_6$ \*

### Experimenteller Teil

1. *Kobalt(II)-diquecksilber(II)-hexarhodanid-Benzol*. Die Lösung von 3,5 g  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (= 0,01 Fg) und 3,9 g  $\text{KSCN}$  (= 0,04 Fg) in 200 ml Wasser wird durch Zugabe von etwas  $\text{NaOH}$  soweit neutralisiert, dass noch gerade kein Niederschlag entsteht (pH: 7–8), und 50 ml Benzol zugegeben. Die beiden Flüssigkeiten befinden sich in einem 500-ml-Rundkolben und werden mit einem Vibromischer derart intensiv gerührt, dass sich das Benzol in feinen Tröpfchen dispergiert. Nun lässt man 10–20 ml einer 0,5M-Lösung von  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  im Verlaufe von 10 Min. eintropfen, wobei ein roter Niederschlag entsteht. Dieser wird durch eine Glasfritte filtriert, mit abs. Alkohol und Benzol gewaschen und in einem Exsikkator über Silicagel getrocknet. Man kann auch im Hochvakuum trocknen, ohne dass vom Präparat Benzol abgegeben wird. Ausbeute etwa 8 g.

Nach obiger Vorschrift werden  $\text{Hg}^{2+}$  und  $\text{SCN}^-$  im molaren Verhältnis 1:4 eingesetzt, obschon die gewünschte Verbindung diese Bausteine im Verhältnis von nur 1:3 enthält. Das ist deshalb notwendig, weil in einem 1:3-Gemisch von Quecksilbernitrat und Rhodanid der angegebenen Konzentration das farblose  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  auszukristallisieren beginnt. Wenn man von einem 1:3-Gemisch dieser Komponenten ausgehen will, muss man die Bildung einer Fällung von Quecksilberrhodanid durch einen Zusatz von  $\text{KCl}$  vermeiden.

Neben dem roten, erhält man manchmal den blauen Niederschlag von  $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$ , nämlich immer dann, wenn sich Kristallkeime dieses Doppelrhodanides bilden können. Besonders an Kratzern der Glaswand sowie den scharfen Kanten der aus geschliffenem Glas mit Bohrungen bestehenden Platte des Vibromischers setzen sich gerne blaue Kriställchen ab. Deshalb ist es günstig, zur Rührung eine hydrophobe Platte aus Polyäthylen zu verwenden. Gefässe und Rührer, die «blau infiziert» sind, können durch Waschen mit einer konzentrierten Lösung von  $\text{KJ}$  wieder verwendbar gemacht werden. Das oben angegebene Neutralisieren der Rhodanomercurat-Lösung geschieht ebenfalls um die Entstehung des blauen Niederschlages zu verhindern, denn es hat sich gezeigt, dass in sauren Lösungen die «Infektion» häufiger auftrat.

Wenn man bei Raumtemperatur fällt, erhält man die Verbindung als feines, rotes Pulver. Schöne Kristalle kann man bekommen, wenn die Zugabe des Co-Nitrates bei Siedehitze erfolgt, wobei das Gemenge der beiden Flüssigkeiten unter Rückfluss gekocht wird. Neben den roten erhält man dabei immer auch schön ausgebildete blaue Kristalle.

Bei Raumtemperatur kann man die rote Verbindung durch Zweiphasenkristallisation erhalten. Man stellt sich eine gesättigte, benzolische Lösung von Kobalt(II)-bis-acetylacetonat

$\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_2$  her, verdünnt diese mit dem gleichen Volumen Benzol und überschichtet damit eine 0,1 M-Lösung von Rhodanomercurat (1:4), die mit Essigsäure-Acetat auf pH 5 abgepuffert ist. Zwischen den beiden Phasen entstehen dann langsam Kriställchen der roten Benzolverbindung. Auch hier können natürlich neben den roten auch blaue Kristalle entstehen.

$\{\text{CoHg}_2(\text{SCN})_6, \text{C}_6\text{H}_6\}$	Ber. Co 6,65	Hg 45,2	S 21,75	SCN 39,3	Benzol 8,80%
(Fg. = 886,7)	Gef. „ 6,78	„ 44,6	„ 21,90	„ 40,3	„ 8,83%

2. *Nickel(II)-diquecksilber(II)-hexarhodanid-Benzol*. Man befolgt Vorschrift 1, benutzt aber anstelle von  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  eine Lösung von Nickelnitrat. Dabei fällt ein lichtblaues, kristall. Pulver aus.

$\{\text{NiHg}_2(\text{SCN})_6, \text{C}_6\text{H}_6\}$	Ber. Ni 6,62	Hg 45,2	SCN 39,40	$\text{C}_6\text{H}_6$ 8,80%
(Fg = 886,45)	Gef. „ 6,81	„ 44,98	„ 39,81	„ 9,3 %

3. *Cadmium-diquecksilber(II)-hexarhodanid-Benzol*. Auch für die Herstellung dieser Verbindung arbeitet man nach Vorschrift 1, ersetzt aber das Kobaltnitrat durch eine Lösung von  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ . Farbloses, kristall. Pulver.

$\{\text{CdHg}_2(\text{SCN})_6, \text{C}_6\text{H}_6\}$	Ber. Cd 11,97	Hg 42,60	SCN 37,10	$\text{C}_6\text{H}_6$ 8,30%
(Fg = 940,206)	Gef. „ 11,99	„ 40,57	„ 37,72	„ 8,5 %

4. *Kobalt(II)-diquecksilber(II)-hexarhodanid-Toluol*. Man befolgt Vorschrift 1, ersetzt aber das Benzol durch Toluol. Rotes kristall. Pulver.

$\{\text{CoHg}_2(\text{SCN})_6, \text{C}_7\text{H}_8\}$	Fg = 900,76)	$\text{C}_7\text{H}_8$ ber. 10,24%;	gef. 10,1%
---	--------------	-------------------------------------	------------

5. *Rote Kobaltquecksilberrhodanide mit andern Aromaten*. Auch wenn man bei Befolgung von Vorschrift 1 anstelle von Benzol die Xylole einsetzt, fallen die typischen roten Quecksilber-Aromaten aus. Es ist aber schwierig, sie ohne Beimengung des blauen Doppelrhodanides zu erhalten. Die zuerst ausfallenden Fraktionen sind gewöhnlich rein rot, dann beginnt sich der Niederschlag aber zu bläuen. Die *p*-Xylol-Verbindung ist dabei leichter rein zu erhalten als die roten Fällungen mit *o*- und *m*-Xylol.

Bei Äthylbenzol kann man erkennen, dass auch hier ganz anfänglich ein roter Niederschlag entsteht, der dann aber rasch blau wird.

Naphtalin und Anthracen können eingebaut werden, wenn man nach Vorschrift 1 arbeitet und das Benzol durch eine ätherische Lösung der schwereren Aromaten ersetzt. Es ist aber nicht gelungen, sie in sauberer Form, ohne beigemengtes blaues Doppelrhodanid zu erhalten.

6. *Analytisches*. Die Aromatenkomplexe lösen sich glatt in einer Lösung von KJ. Das Quecksilber geht dabei in das Komplex-Ion  $\text{HgJ}_4^{2-}$  über, neben dem sich  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  oder  $\text{Cd}^{2+}$  glatt komplexometrisch titrieren lassen.

Für die Bestimmung des Quecksilbers wurden die Aromatenkomplexe mit konz.  $\text{HNO}_3$  zerstört und anschliessend Hg elektrolytisch auf einer Platinnetzelektrode abgeschieden und auf dieser gewogen.

Der Schwefel wurde nach Zerstören des Komplexes mit  $\text{HNO}_3$  als  $\text{BaSO}_4$  gefällt und gewogen.

Man kann das Rhodan auch als Ganzes titrieren, wenn man den Aromatenkomplex in einer Lösung des Komplexons: Äthylenglycol-bis- $\beta$ -aminoäthyläther-N,N'-tetraessigsäure vom pH-Wert 8 auflöst. Die Metallionen  $\text{Co}^{2+}$  (oder  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) und  $\text{Hg}^{2+}$  werden dabei komplexiert und getarnt, so dass man mit  $\text{AgNO}_3$  als Masslösung das Rhodan-Ion potentiometrisch (mit einem Silberdraht als Elektrode) titrieren kann. EDTA ist für diese Bestimmung nicht geeignet, da deren Quecksilberkomplex das Rhodan-Ion bindet<sup>12)</sup>, was schleppende Endpunkte erzeugt, denn die Reaktion:  $\text{HgY}^{2-} + \text{SCN}^- \leftrightarrow \text{HgY}(\text{SCN})^{3-}$  hat eine Gleichgewichtskonstante von etwa  $10^6$ . Die Tetraessigsäure des Disaminoäthyl-glycoläthers, mit einer 8-gliedrigen Kette zwischen den beiden N-Atomen, hat aber kaum noch die Tendenz, Halogen zu binden<sup>13)</sup>, so dass das Ion  $\text{SCN}^-$  ungehindert titriert werden kann. Diese schnelle Bestimmungsmethode für Rhodan wurde vor der Anwendung für die Analyse der Aromatenkomplexe natürlich an Gemischen bekannter Zusammensetzung ausprobiert.

Benzol und Toluol in den Aromatenkomplexen wurden spektralphotometrisch bestimmt. Etwa 200–400 mg Komplex wurden in einer Lösung von 1 g Komplexon III in 100 ml Wasser

<sup>12)</sup> Nicht veröffentlicht.

<sup>13)</sup> G. SCHWARZENBACH & G. ANDEREGG, *Helv.* 40, 1773 (1957).



aufgelöst, wobei der Aromat in Freiheit gesetzt wird. Das Benzol (oder Toluol) wurde dann mit Isooctan ausgeschüttelt, die Kohlenwasserstofflösung mit anhydrichem Natriumsulfat getrocknet und schliesslich die Extinktion bei den Wellenlängen 2547 Å und 2608 Å gemessen. Die Resultate streuten entsprechend  $\pm 2\%$  des Kohlenwasserstoffgehaltes.

#### SUMMARY

From a solution containing a mercury(II)salt and thiocyanate (ratio of about 1:4), a solution of a cobalt(II) salt precipitates, in presence of benzene, a bright pink microcrystalline compound of the exact composition:  $\{\text{CoHg}_2(\text{SCN})_6, \text{C}_6\text{H}_6\}$ , which can be also obtained in well developed crystals. Reflexion and IR. Spectra show that  $\text{Co}^{\text{II}}$  is octahedrally coordinated and that all six thiocyanate groups serve to bridge the two metal atoms:  $\text{Hg} \dots \text{SCN} \dots \text{Co}$ . It is suggested that the molecule of benzene formes  $\pi$ -bonds simultaneously with two mercury atoms, being the fourth ligand of each  $\text{Hg}^{2+}$ . Benzene can be replaced by toluene, the three xylenes, naphthalene, anthracene, but not by aliphatic cyclic hydrocarbons.  $\text{Co}^{\text{II}}$  can be replaced by octahedral  $\text{Ni}^{\text{II}}$  and  $\text{Cd}^{\text{II}}$ , but not by  $\text{Zn}^{\text{II}}$  and  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . The compounds are thermodynamically unstable. At about  $100^\circ\text{C}$  the cobalt-benzene compound loses the hydrocarbon rapidly and the colour of the solid residue turns from pink to a brilliant blue, due to the formation of a 1:1 mixture of  $\{\text{CoHg}(\text{SCN})_4\}$  and  $\{\text{Hg}(\text{SCN})_2\}$ . The compound  $\{\text{CoHg}_2(\text{SCN})_6\}$  is non-existent, and it is unlikely therefore that it can serve as a host-lattice for benzene in a clathrate.

Laboratorium für Anorganische Chemie  
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

## 92. Recherches sur l'accumulation et la toxicité du radium et du radiostrontium dans le corps humain. I

### Détermination du strontium 90 dans quelques cas de personnes contaminées

par Pierre Wenger et D. Cassimatis

(7 II 62)

**Introduction.** – Les radioéléments utilisés comme activateurs dans les peintures lumineuses, tels le radium ou le radiostrontium, sont caractérisés par le fait qu'en cas de pénétration dans un organisme humain ils se fixent au niveau du système osseux parce qu'ils appartiennent au même groupe chimique que le calcium. Le degré de pénétration dépend de la voie d'accès: aspiration, ingestion, résorption par une plaie ouverte, ainsi que de la forme chimique sous laquelle se trouve le radioélément. En effet, suivant le degré de solubilité dans le sang, nous assisterons à une fixation plus ou moins importante au niveau des os ou d'autres organes.

Quant aux effets biologiques des éléments radioactifs déposés dans les os, ils sont assez bien connus chez l'animal, où ils peuvent être étudiés d'une façon systématique<sup>1)</sup>, mais on les connaît peu chez l'Homme; les données sont incomplètes, l'expérimenta-