

Äther- und Pyridinaddukte von komplexen Halogeno-quecksilbersäuren

Von

A. G. Galinos und A. Papadimitriou

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Patras,
Griechenland

(Eingegangen am 21. Juni 1974)

Ether and Pyridine Adducts of the Complex Halogen Acids of Mercury(II)

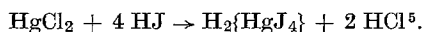
The preparation of the ether adducts of simple and mixed halogen acids of mercury(II) is reported and some physical and chemical properties are described.

The preparation of salts of the above-mentioned acids with pyridine is also described, and the physical and chemical properties, IR- and UV-spectra, and X-ray diffraction patterns are discussed.

Salze der Formeln $M_2I\{HgX_4\}$ und $MI\{HgX_3\}$, wo $M = K, Na, Li, NH_4^+$ und $X = Cl, Br$ und J , und auch Ätherate dieser Komplexe mit 1—6 Molekülen Äther sind schon lange bekannt^{1, 2}.

Eine Verbindung der Formel $HgCl_2 \cdot C_7H_8O_2 \cdot HCl$ haben durch Vermischen der in Essigester gelösten Komponenten haben *Comberg* und *Cone* dargestellt³. Während bei Behandlung von HgJ_2 mit HJ (Molverhältnis $HJ : HgJ_2 = 1 : 1$ und $1 : 2$) unter geeigneten Bedingungen nach *Slavo*⁴ eine Trijodoquecksilbersäure der Formel $H\{HgJ_3\} \cdot 4 H_2O$ erhalten wird, konnte eine entsprechende Tetrajodosäure nicht hergestellt werden.

Die Verbindung $H_2\{HgJ_4\}$ bildet sich aber bei 20 °C in einer Lösung von $HgCl_2$ in Wasser oder Alkohol mit 0,1*n*- HJ -Lösung gemäß



Die Säure $H_2\{Hg_2Cl_5OH\}$ entsteht aus $H_2\{Hg_2Cl_6\}$ bei Zusatz von Lauge⁶, die Isolierung dieser Verbindung gelingt aber nicht⁷. Verbindungen vom Typus $H\{HgXJ_2\} \cdot 2 Et_2O$ mit $X = Cl$ oder Br erhält man durch Eintragen von wasserfr., chemisch reinem HgJ_2 in mit trockenem HX gesätt. absol. Äther⁸. *Dick* und *Alfa*⁹ haben unter anderem auch die Verbindung $H_2\{HgX_4\} \cdot Dap$ dargestellt ($X = Cl, J, SCN$, *Dap* = N,N-Diaminopiperazine).

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, einfache und gemischte komplexe Halogensäuren des Quecksilbers darzustellen, um deren Eigenschaften zu untersuchen. Die Darstellung dieser Verbindungen war seinerzeit ohne Erfolg geblieben¹⁰. Unsere Versuche haben bewiesen, daß man Salze der obengenannten Säuren des Quecksilbers mit Pyridin unter Verdrängung des Äthers, der eine weit schwächere Lewis-Base ist, bilden kann.

Experimenteller Teil, I

Versetzt man wasserfr., äther. Quecksilber(II)-chlorid bzw. -bromid oder -jodid bei Zimmertemp. unter Rühren und Feuchtigkeitsabschluß mit gesätt. Lösungen von trockenem Chlor- bzw. Bromwasserstoff in absol. Äther, so scheidet sich das Reaktionsprodukt in Form eines schweren, gefärbten Öls ab (siehe Tab. 1). Diese Öle besitzen nach etwa 3stdg. Evakuieren an der Wasserstrahlpumpe die in der Tab. 1 gegebene Zusammensetzung.

Zur Analyse der Halogenosäuren wurde immer die Einwaage in einem verschlossenen Gefäß mit Wasser zersetzt. Die entstandene freie Säure wurde mit $n/10$ -NaOH gegen Dimethylgelb titriert oder mit dem Beckman Zeromatic II pH-Meter gemessen. Das Quecksilber wurde gravimetrisch bestimmt, das Halogen in den einfachen Verbindungen nach *Volhard* titriert. Br⁻ in Gegenwart von Cl⁻ wurde nach *Bugarsky—Andrews*¹¹ bestimmt, die Bestimmung von Cl⁻ und Br⁻ neben Jodid wurde mit PdCl₂ durchgeführt. Der Äthergehalt wurde aus der Differenz berechnet. Die Öle erstarren beim Kühlen zwischen — 40 und — 50 °C zu durchsichtigen glasigen Festkörpern. Die Verbindungen sind löslich in Nitrobenzol, Alkohol und Chloroform, aber nicht in unpolaren Lösungsmitteln. Sie brennen mit grüner Flamme, rauchen an der Luft und werden von Wasser sofort zersetzt.

Die Lösungen der Verbindungen in Nitrobenzol leiten den elektrischen Strom gut. Kryoskopische Molgewichtsbestimmung von H{HgBr₃} · 2 Et₂O in Nitrobenzol ergaben ungefähr die Hälfte des ber. Wertes. Die Stabilität dieser Säuren kann nach den bekannten Theorien über die Bildung von Ätheroxonium-Verbindungen der Formel {H—O⁺(C₂H₅)₂} mit Wasserstoffbrücken erklärt werden¹².

Experimenteller Teil, II

In einen Dreihalskolben mit Tropftrichter und KPG-Rührer legt man im Wasserstrahlvak. reines Pyridin im Überschuß vor und tropft unter gleichzeitigem Rühren die Halogenoquecksilbersäure tropfenweise zu.

Unter stürmischer Reaktion tritt intensive Entwicklung weißer Nebel ein, die man in einer CO₂—Aceton-gekühlten Falle kondensiert.

Durch Analyse haben wir gefunden, daß das Kondensat die Gesamtmenge des gebundenen Äthers enthält.

Die nach Abziehen des Pyridins erhaltenen Verbindungen werden in einen Vak.-Exsikkator über H₂SO₄ 3 Wochen getrocknet. Sie riechen nach Pyridin, sind gut löslich in absol. Alkohol und in 2*n*-HNO₃, aber nicht in Wasser.

Tabelle 1

| Formel | Farbe | Hg | Analyse, berechnet, % | | | | Et ₂ O |
|---|---------------|-------|-----------------------|-------|-------|-------|-------------------|
| | | | Cl | Br | J | H | |
| H[HgCl ₃] · 2 Et ₂ O | Weiß | 43,90 | 23,37 | | | 0,219 | 32,48 |
| H[HgCl ₂ Br] · 2 Et ₂ O | Weiß | 40,00 | 14,20 | 16,00 | | 0,200 | 29,60 |
| H[HgBr ₃] · 2 Et ₂ O | Gelb | 33,94 | | 40,72 | | 0,169 | 25,11 |
| H[HgBrCl] · 2 Et ₂ O | Schwach-gelb | 38,12 | 6,76 | 30,49 | | 0,190 | 28,20 |
| H[HgJ ₂ Cl] · 2 Et ₂ O | Gelb-rot | 31,32 | 5,55 | | 39,77 | 0,156 | 23,17 |
| H[HgJ ₂ Br] · 2 Et ₂ O | Bräunlich-rot | 29,28 | | 11,71 | 37,18 | 0,146 | 21,66 |

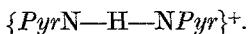
Tabelle 2

| Formel | Farbe | Hg | Analyse, berechnet, % | | | | Pyr |
|---------------------------------|----------------|-------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | | Cl | Br | J | H | |
| H[HgCl ₃] · 2 Pyr | Weiß | 42,96 | 22,87 | | | 0,214 | 33,93 |
| H[HgCl ₂ Br] · 2 Pyr | Weiß | 39,20 | 13,91 | 15,68 | | 0,196 | 30,96 |
| H[HgBr ₃] · 2 Pyr | Bräunlich-gelb | 33,38 | | 40,05 | | 0,166 | 26,37 |
| H[HgBr ₂ Cl] · 2 Pyr | Weiß-gelb | 36,06 | 6,40 | 28,84 | | 0,180 | 28,48 |
| H[HgJ ₂ Cl] · 2 Pyr | Gelblich-rot | 30,84 | 5,47 | | 39,16 | 0,154 | 24,36 |
| H[HgJ ₂ Br] · 2 Pyr | Bräunlich-rot | 28,86 | | 11,54 | 36,65 | 0,144 | 22,79 |

Die Schmelzpunkte (ohne Zers.) dieser Verbindungen (Tab. 2) sind niedrig. Zur Analyse wurde immer eine abgewogene Menge von {HMX₃} · 2 Pyr im verschlossenen Gefäß mit 2*n*-HNO₃-Lösung zersetzt. Hg wurde gravimetrisch als Sulfid bestimmt, das Halogen in den einfachen Verbindungen nach *Volhard* titriert, die Trennung von Br⁻ in Gegenwart von Cl⁻ und J⁻ wie oben durchgeführt. Der Pyridingehalt wurde aus der Differenz berechnet.

Spektren und Diskussion der Ergebnisse

Das Infrarotspektrum der Verbindungen zeigt eine (N—H)-Vibration bei 2775 cm⁻¹ an, welche dicht neben der des PyrH⁺-Kations steht. Daher nehmen wir an, daß die Moleküle des Pyridins in der äußeren Koordinationssphäre liegen, vermutlich durch Bildung von Wasserstoffbrücken nach dem Schema¹³:



Die Verbindungen wandeln sich beim Erwärmen bis rund 25 °C über den Schmelzpunkt in eine andere Form um. Es ist möglich, daß 1 Molekül Pyridin in die Koordinationssphäre des Metalls unter Er-

Tabelle 1

| Hg | Analyse, gefunden, % | | | | <i>Et</i> ₂ O | Verhältnis, gefunden | | |
|-------|----------------------|-------|-------|-------|--------------------------|----------------------|---------|----------------------|
| | Cl | Br | J | H | | | | |
| 44,29 | 22,69 | | | 0,219 | 33,00 | 1 : 2,88 : | | : 0,989 : 2,01 |
| 40,32 | 13,91 | 15,87 | | 0,207 | 29,96 | 1 : 1,94 : | 0,983 : | : 1,02 : 2,00 |
| 34,54 | | 39,19 | | 0,165 | 25,96 | 1 : | 2,87 : | : 0,95 : 2,03 |
| 37,64 | 6,64 | 29,36 | | 0,193 | 27,31 | 1 : 0,99 : | 1,95 : | : 1,02 : 1,96 |
| 29,89 | 5,41 | | 39,81 | 0,149 | 24,24 | 1 : 1,01 : | | : 2,09 : 0,99 : 2,19 |
| 29,29 | | 11,48 | 36,55 | 0,146 | 22,67 | 1 : | 0,98 : | 1,96 : 0,96 : 2,09 |

Tabelle 2

| Hg | Analyse, gefunden, % | | | | <i>Pyr</i> | Verhältnis, gefunden | | |
|-------|----------------------|-------|-------|-------|------------|----------------------|--------|----------------------|
| | Cl | Br | J | H | | | | |
| 43,49 | 22,29 | | | 0,217 | 34,21 | 1 : 2,88 : | | : 0,99 : 1,96 |
| 40,01 | 13,18 | 14,83 | | 0,203 | 31,08 | 1 : 1,85 : | 0,92 : | : 1,01 : 1,94 |
| 34,19 | | 38,78 | | 0,168 | 27,02 | 1 : | 2,84 : | : 0,98 : 1,97 |
| 36,81 | 6,50 | 28,72 | | 0,182 | 27,94 | 1 : 0,99 : | 1,95 : | : 0,99 : 1,90 |
| 29,12 | 5,27 | | 38,78 | 0,145 | 25,14 | 1 : 1,01 : | | : 2,09 : 0,99 : 2,15 |
| 28,62 | | 11,21 | 35,71 | 0,143 | 23,08 | 1 : | 0,98 : | 1,96 : 0,99 : 2,01 |

satz von Halogen eintritt. Es ist aber auch denkbar, daß eine Änderung in der Koordinationszahl des Zentralmetalls stattfindet.

Die durch Erhitzen erhaltenen Verbindungen haben die gleiche Zusammensetzung wie die ursprünglichen, aber verschiedene physikalische Eigenschaften; sie sind geruchlos (Tab. 2). Im Infrarotspektrum der neuen Verbindungen liegt die (N—H)-Vibration anders, bei der Wellenlänge 3,1 ~ 3,2 μ . Dies ist ein Zeichen dafür, daß es zwei verschieden gebundene Pyridin-Moleküle gibt: In den niedrig schmelzenden Verbindungen sind die Pyridin-Moleküle in der äußeren Koordinationssphäre, in den hochschmelzenden Isomeren ist ein oder mehrere Moleküle Pyridin in der inneren Koordinationssphäre¹⁴.

Andererseits zeigt die Aufspaltung und Verschiebung der Banden der Wellenzahl 759, 741, 671 cm^{-1} sowie eine Bande bei 320 cm^{-1} eine N \rightarrow M-Bindung an.

Durch Röntgen-Analyse der Kristalle der Verbindungen mit Hilfe eines Phillips X-Strahlen-Diffraktometers wurde eine Vielzahl von Reflexen erhalten, die einen niedrigen Symmetriegrad vermuten läßt.

Das Ultraviolettpektrum der Verbindungen erhielten wir mit

Hilfe eines Optika CRF 4 Spektrophotometers und es zeigte folgende Maxima: $\lambda_1 = 216$ nm, $\lambda_2 = 232$ nm, $\lambda_3 = 258$ nm, $\lambda_4 = 264$ nm. Die Maxima bei 216 nm findet man nicht in dem UV-Spektrum der reinen organischen Basen. Daher nehmen wir an, daß sie von der Komplexbildung herrühren.

Tabelle 3

| Formel | a) Schmp., °C | Transformations- punkt, °C | b) Schmp., °C | Zersetzungs- temp., °C |
|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|---------------------------|
| H[HgCl ₃] · 2 Py | 130 | 142 | 158 | 175 |
| H[HgCl ₂ Br] · 2 Py | 98 | 110 | 130 | 175 |
| H[HgBr ₃] · 2 Py | 98 | 105 | 115 | 175 |
| H[HgBr ₂ Cl] · 2 Py | 108 | nicht beobachtet | 130 | 165 |
| H[HgJ ₂ Cl] · 2 Py | 80 | nicht beobachtet | 94 | 170 |
| H[HgJ ₂ Br] · 2 Py | 50 | nicht beobachtet | 62 | 170 |

Literatur

- ¹ A. Ditte, Ann. Chim. Phys. [5] **22**, 551 (1881).
- ² J. E. Marsh, J. Chem. Soc. **97**, 2297 (1910).
- ³ M. Comberg und L. H. Cone, Ann. Chem. **376**, 183, 238, 226 (1910).
- ⁴ A. V. Slavo, Zb. Statei Obshch. Khim. Akad. Nauk SSSR **1**, 34 (1953).
- ⁵ F. Gallais, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **200**, 836 (1935).
- ⁶ K. Damm und A. Weiss, Z. Naturforsch. **10 b**, 535 (1955).
- ⁷ K. Damm, Diss. Techn. Hochsch. Darmstadt, 98 (1955).
- ⁸ A. G. Galinos, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3032 (1960).
- ⁹ J. Dick und Lupea Alja, Rev. Roum. Chim. **14** (a), 1143 (Ga) (1969).
- ¹⁰ A. G. Galinos, Angew. Chem. **69**, 507 (1957).
- ¹¹ Scott's Standard Methods of Chemical Analysis, S. 194. New York: van Nostrand. 1939.
- ¹² A. Galinos, D. Kaminaris und A. Papadimitriou, Z. Anorg. Allgem. Chem. **399**, 345 (1973).
- ¹³ A. Galinos, J. Inorg. Nuclear Chem. **19**, 69 (1961).
- ¹⁴ A. Galinos und D. Kaminaris, Z. Anorg. Allgem. Chem. **398**, 317 (1973).

Prof. Dr. A. G. Galinos
 Institut für Anorganische Chemie
 Universität Patras
 Korinthnou St. 231
 Patras
 Griechenland