

## Über die Tribromomangan(II)-Säure und deren Komplex mit Pyridin

Von

Eleftheria Lehmann, John Kouinis und Andreas Galinos

Institut für Anorganische Chemie der Universität Patras,  
Patras, Griechenland

(Eingegangen am 25. November 1974)

### *Preparation and Study of Tribromomanganese(II) Acid [H(MnBr<sub>3</sub>)] and its Pyridine Complex*

Tribromomanganese(II) acid has been prepared for the first time and will be described. A complex of the acid with pyridine was obtained and its UV, visible, IR and <sup>1</sup>H-NMR spectra will be reported.

Komplexe Verbindungen von Halogenosäuren mit Äther, Pyridin und anderen organischen Lewis-Basen wurden bereits dargestellt und untersucht<sup>1-4</sup>.

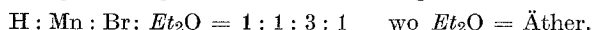
In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die erstmalige Darstellung der Tribromomangan(II)-säure als Ätherat und deren Komplex mit Pyridin. Frühere Versuche zur Darstellung der Säure ergaben unbefriedigende Ergebnisse<sup>5</sup>.

### Experimenteller Teil

Bei der Reaktion von Bromwasserstoff mit metall. Mangan (Mn flakes, 99,995% Koch-Light) in wasserfr. Äther und in Abwesenheit von Luft bildete sich auf dem Boden des Reaktionsgefäßes eine ölige, viskose, orangefarbige Flüssigkeit von scharfem, knoblauchartigem Geruch (vielleicht durch Carbidgehalt). Hierbei entwickelte sich rasch elementarer Wasserstoff. Nach Beendigung der Reaktion wurde der überschüss. Äther im Vak. (15 Torr) entfernt; die ölige Substanz ging langsam in eine feste, hellgelbe Masse über. An der Luft hydrolysiert sich die Verbindung (spez. Gew. 1,4523) unter Bildung von HBr-Dämpfen. Wäßr. Lösungen reagieren sauer. Zur Analyse der Präparate wurde eine gewogene Menge in einem verschlossenen Gefäß mit Wasser zersetzt.

Die entstandene freie Säure wurde mit Hilfe eines Beckman Zeromatic II pH-Meters gemessen. Das Mangan wurde nach *Volhard* bestimmt<sup>6</sup>, das Bromid nach *Volhard* titriert und der Äthergehalt aus der Differenz berechnet.

Analysen ergaben folgende Zusammensetzung:



### Der Pyridin-Komplex

Der Pyridin-Komplex wurde durch Zusatz von überschüss. wasserfr. Pyridin zu der Säure dargestellt. Dabei wurde auf peinlichen Ausschluß von Feuchtigkeit geachtet. Die stark exotherme Reaktion wurde von der Entwicklung weißer Dämpfe begleitet. Zu Entfernung des Pyridinüberschusses wurde das Reaktionsprodukt im Vakuumexsikkator 10 Tage über  $H_2SO_4$  aufbewahrt. Der Pyridin-Komplex schmilzt bei 112 °C. Erhöht man die Temp. weiter, so erstarrt die Schmelze bei 121 °C wieder. Vermutlich tritt hierbei eine chemische Umwandlung ein. Diese Ergebnisse stimmen mit *DTA*-Aufnahmen an einem Mettler-Apparat gut überein. Außerdem konnte festgestellt werden, daß der Komplex bis 126 °C nur 1,4% seines Pyridingehaltes verliert, während oberhalb 300 °C bereits 18% des Pyridins abgespalten werden.

Nach fünfmonatigem Stehen im Exsikkator schmilzt der Komplex bei 168 °C; bei 220 °C kristallisieren aus der Schmelze schöne Nadeln gleicher Zusammensetzung aus. Diese kristalline Masse schmilzt höher als 300 °C.

Analysen nach der oben beschriebenen Methode ergaben folgende Zusammensetzung:

$$H : Mn : Br : Py = 1 : 1 : 3 : 5.$$

Das Pyridin wurde aus der Differenz zur Einwaage ermittelt. Auf Grund der Analyse und des Fehlens von Mn—Mn-Bindungen in den IR-Spektren schlagen wir für die Säure bzw. deren Komplex mit Pyridin die Summenformeln  $HMnBr_3 \cdot Et_2O$  und  $HMnBr_3 \cdot 5 Py$  vor.

### UV-, IR- und $^1H$ -NMR-Spektren

Die UV-Spektren im sichtbaren Bereich wurden am OPTICA CF 4R-Photometer gemessen. Die Säure zeigt ein Absorptionsmaximum bei 470 nm, der Pyridin-Komplex in Äthanol Absorptionsmaxima bei 215, 247, 253, 259 und 265 nm; der geschmolzene Komplex absorbiert bei 208, 246, 252, 258 und 264 nm, d. h. es treten kleine Verschiebungen nach kürzeren Wellenlängen auf. Die IR-Spektren der Säure bzw. des Pyridin-Komplexes wurden an den Perkin-Elmer Spektrophotometern Modell 157, 180 und 225, die Ferninfrarot-Spektren am Hitachi aufgenommen.

Die IR-Spektren des Komplexes wurden von 4000 bis  $250\text{ cm}^{-1}$  zwischen CsBr-Platten, von 250 bis  $33\text{ cm}^{-1}$  zwischen Polyäthylenplatten gemessen.

Das  $^1H$ -NMR-Spektrum des Pyridin-Komplexes wurde in Äthanol am Varian 60 D gemessen. Es tritt nur ein einziges Signal auf, das auf schnellen Austausch zwischen dem Säure-Proton und dem Wasserstoff der alkohol. Hydroxyl-Gruppe hinweist.

### Diskussion

Im Bereich von 4000 bis  $666\text{ cm}^{-1}$  zeigt das IR-Spektrum der Säure die für Äther bzw. dessen Oxoniumsalze charakteristischen Banden.

Die Absorptionsbande, die bei  $3200\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum des Pyridin-Komplexes auftritt, wird der N—H-Valenzschwingung zugeordnet. Die Banden bei  $1540$ ,  $1327$ ,  $1295$  und  $1250\text{ cm}^{-1}$  sind Schwingungen des Pyridiniumions  $PyH^+$  und werden in den Spektren von Pyridin-Komplexen nicht gefunden; vermutlich ist also das Pyridin teilweise als  $PyH^+$  an die äußere Koordinationssphäre des Säure-Komplexes gebunden.

Die Anwesenheit von Banden bei  $755$ — $744\text{ cm}^{-1}$  und  $675$ — $671\text{ cm}^{-1}$  weist darauf hin, daß auch an das Metall gebundenes Pyridin vorhanden sein muß. Dies wird durch die Tatsache unterstützt, daß im Bereich von  $287$  bis  $< 200\text{ cm}^{-1}$  zusätzliche Banden beobachtet wurden, die den Metall—Ligand-Schwingungen ( $Mn \rightarrow Py$ ) zuzuordnen sind. Sie treten unterhalb der niedrigsten Schwingung des Pyridinrings ( $405\text{ cm}^{-1}$ ) auf und werden bekanntlich vom Halogen in ihrer Lage nicht beeinflusst<sup>7</sup>.

Die Banden bei  $124$  und  $118\text{ cm}^{-1}$  werden den Mn—Br-Schwingungen zugeordnet.

Die starke Absorptionsbande bei  $600$ — $800\text{ cm}^{-1}$  rührt wahrscheinlich von Mn—O-Schwingungen her; ihr Auftreten kann durch partielle Oxidation des Mangans während der Messung (Apparatwärme, Luft-sauerstoff) erklärt werden.

Die Raman-Spektren des Komplexes konnten wegen starker Fluoreszenz im Laser-Licht nicht gemessen werden. Versuche, den Komplex durch Umkristallisieren zu reinigen, sind gescheitert.

Der im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtete Austausch deutet darauf hin, daß das Säure-Proton nicht besonders stark an das Pyridin gebunden ist.

Im UV-Spektrum tritt neben den Absorptionsbanden des Pyridins, die leicht verschoben sind, ein Absorptionsmaximum bei  $215\text{ nm}$  auf. In Analogie zu früheren Beobachtungen<sup>8</sup> kann dies auf die neue Verbindung  $H[MnBr_3] \cdot 5 Py$  zurückgeführt werden. Reines Pyridin absorbiert bekanntlich bei  $205$  und  $254\text{ nm}$ .

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse kann geschlossen werden, daß der Komplex in Form eines Pyridiniumsalzes  $Py_2H^+MnBr_3Py_3^-$  vorliegt. Das Anion ist vermutlich oktaedrisch aufgebaut.

### Literatur

- <sup>1</sup> A. G. Galinos und P. B. Issopoulos, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. Paris **272**, 2157 (1971).
- <sup>2</sup> A. G. Galinos, D. M. Kaminaris und A. D. Papadimitriou, l. c. **274**, 185 (1972).
- <sup>3</sup> A. G. Galinos und E. D. Manesis, Ann. Chim. [13] **8**, 369 (1973).

- <sup>4</sup> *A. G. Galinos* und *D. M. Kaminaris*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **398**, 317 (1973).
- <sup>5</sup> *K. Askitopoulos* und *A. Galinos*, *Pract. Acad. Athinon* **32**, 395 (1957).
- <sup>6</sup> *N. H. Furman*, *Standard Methods of Chemical analysis*, Vol. I, 644. 6th ed. S. 644. Van Nostrand, 1968.
- <sup>7</sup> *R. J. H. Clark* und *C. S. Williams*, *Inorg. Chem.* **4**, 350 (1965).
- <sup>8</sup> *D. M. Kaminaris*, Doctorate Thesis, Patras, 1973.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. A. Galinos*  
*Institut für Anorganische Chemie*  
*Universität Patras*  
*Korinthou St. 231*  
*Patras*  
*Griechenland*