

Darstellung und Untersuchung neuer komplexer Jodverbindungen von Indium(III) und Gallium(III)

Von

D. Raptis, D. Kaminaris, J. Kouinis und A. G. Galinos

Abteilung für anorganische Chemie, Universität Patras, Griechenland

(Eingegangen am 3. Juli 1975;

in endgültiger Form am 1. November 1975)

Preparation and Study of New Complex Iodo Compounds of Indium(III) and Gallium(III)

The present work contains the preparation, for the first time, of complex iodo acids of gallium(III) and indium(III) as well as the preparation of compounds of these acids with pyridine and aniline. A study of some of the chemical and physical properties of these acids and the UV and IR spectra of the pyridine and aniline compounds are also described.

Einfache und gemischte komplexe Halogenosäuren der Metalle Gallium und Indium wurden bereits in Form ihrer Ätherate dargestellt¹⁻³. Es sind ferner Verbindungen von Halogenosäuren verschiedener Metalle, einschließlich Indium, mit verschiedenen Lewis-Basen, wie Pyridin⁴⁻⁸, bekannt. Jedoch sind keine freien, reinen Jodosäuren dieser Metalle bekannt, während Salze von Jodosäuren zahlreicher Metalle, beispielsweise *Nesslers* Reagens und anderen, bereits seit langem bekannt sind.

Darstellung der Jodosäuren

Die Ätherate $\text{H}\{\text{InJ}_4\} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ und $\text{H}\{\text{GaJ}_4\} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ wurden durch Einwirkung einer frisch bereiteten, wasserfr. Lösung von Jodwasserstoffsäure in Äther auf wasserfr. Indiumtrijodid (InJ_3) bzw. Galliumtrijodid (GaJ_3) erhalten. Hierbei erfolgt keine Spaltung des Äthyläthers durch HJ , da diese nur unter Bedingungen⁹ eintritt, wie sie bei der Herstellung der Lösung von Jodwasserstoffsäure in Äther nicht vorliegen.

Von den erhaltenen Ätheraten ist das erstgenannte in der Ätherschicht löslich, während das zweite sich aus dem Äther als sehr viskose, braune Flüssigkeit abscheidet. Der überschüss. Äther wurde unter vermindertem Druck (3—4 Torr) entfernt.

Die Verbindung $\text{H}\{\text{InJ}_4\} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ wurde schließlich nach andauerndem Evakuieren als dicke braune Flüssigkeit isoliert, die sich in Wasser zersetzt und in Äther, Aceton und Äthanol löslich ist. Die entsprechende Galliumverbindung wurde als dicke, ölige, braune Flüssigkeit isoliert,

die sich in Wasser zersetzt und in Äthanol löslich ist. Beide Verbindungen sind sehr hygroskopisch und rauchen an der Luft unter Zersetzung durch die Luftfeuchtigkeit. Sie riechen unangenehm und verbrennen mit einer Flamme.

Sie weisen alle charakteristischen Eigenschaften der komplexen Halogenosäuren dieses Typus auf und können durch die allgemeine Formel $\{Et_2O \cdots H \cdots OEt_2\}^+ \{MJ_4\}^-$ dargestellt werden, wobei man die Bildung einer Wasserstoffbrücke annimmt. Durch diese könnte das Volumen des Kations H^+ erhöht, dessen Mobilität verringert und die Stabilität des Gesamtmoleküls erhöht werden. Die oben erwähnten Säuren leiten den elektrischen Strom wie echte Elektrolyte.

Darstellung der Pyridin- und Anilin-Verbindungen der Säuren

Die entsprechenden Pyridin- und Anilin-Verbindungen dieser Säuren wurden durch Einwirkung der wasserfr. org. Base auf frisch hergestelltes $H \{InJ_4\} \cdot 2Et_2O$ bzw. $H \{GaJ_4\} \cdot 2Et_2O$ in einer Trockenkammer dargestellt. Der Ersatz von Äther durch Pyridin bzw. Anilin erfolgt in stark exothermer Reaktion, unter Entwicklung weißer Dämpfe. Überschüss. Base wurde entfernt, indem man die Verbindung in einem Vakuumexsikator länger als eine Woche über konz. Schwefelsäure stehen ließ.

Die Verbindungen mit Pyridin oder Anilin sind Feststoffe, die sich oberhalb ihrer Schmelzpunkte unter Ausstoßung von Dämpfen der org. Base zersetzen.

$H \{InJ_4\} \cdot 4 Py$ ist ein weißer Feststoff, löslich in Wasser, weniger in Äthanol, Schmp. 179 °C.

$H \{GaJ_4\} \cdot 4 Py$ ist rosarot, unlöslich in kaltem, schwer in heißem Wasser und in Äthanol, Schmp. 175—177 °C.

$H \{InJ_4\} \cdot 4 An$ ist cremefarbig, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Schmp. 162 °C.

$H \{GaJ_4\} \cdot 4 An$ ist dunkelbraun, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Schmp. 158—160 °C.

Analyse der Halogenosäuren und ihrer Verbindungen

Der saure Wasserstoff wurde potentiometrisch bei 22 °C bestimmt. Jod wurde nach dem PdJ_2 -Verfahren bestimmt.

Gallium und Indium wurden gravimetrisch mittels 8-Hydroxychinolin bestimmt.

Der Gehalt an Äther bzw. Pyridin oder Anilin wurde durch die Differenz festgestellt. Pyridin wurde auch volumetrisch durch Titration einer Probe der Verbindung mit Überchlorsäure in Eisessig, unter Verwendung von Kristallviolett als Indikator, bestimmt.

UV- und IR-Spektren der Pyridin- und Anilinverbindungen

Die UV-Spektren wurden an alkoholischen Lösungen ($7,8 \times 10^{-4} M$ $H \{InJ_4\} \cdot 4 Py$ bzw. $6,9 \times 10^{-5} M$ $H \{GaJ_4\} \cdot 4 Py$) mittels eines Spektrophotometers Optica CF 4 R aufgenommen; bei den Anilinverbindungen waren die Konzentrationen $6,5 \times 10^{-4} M$ (In) bzw. $8,2 \times 10^{-5} M$ (Ga).

Das UV-Spektrum von $H \{InJ_4\} \cdot 4 Py$ zeigt ein Absorptionsmaximum bei 216 nm und ein anderes bei 256 nm, während $H \{GaJ_4\} \cdot 4 Py$ Absorptionsmaxima bei 220 nm und im Bereich von 252—259 nm aufweist. Die Maxima von $H \{InJ_4\} \cdot 4 An$ bzw. $H \{GaJ_4\} \cdot 4 An$ lagen bei 225 und 265 nm bzw. bei 222 und 263 nm.

Die IR-Spektren der Pyridin- und Anilinverbindungen wurden mittels eines PE 625-Spektrophotometers aufgenommen und weisen bei beiden Verbindungen Absorptionsbanden bei 3100 cm^{-1} und 2900 cm^{-1} sowie im Bereich von $1650\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ und $400\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ auf.

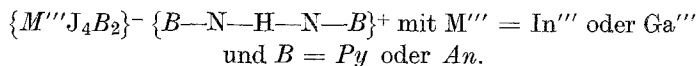
Diskussion

Die Betrachtung der erhaltenen UV-Spektren ergibt, daß die Absorptionsmaxima bei 216, 220, 222 und 225 nm offensichtlich den Komplexionen $\{\text{InJ}_4\}^-$ bzw. $\{\text{GaJ}_4\}^-$ zuzuordnen sind, während die Absorption bei den längeren Wellenlängen 252, 256, 259, 263 und 265 nm der org. Base zuzuordnen sind.

Bei den IR-Spektren sind die Absorptionsbanden bei 3100 und 2900 cm^{-1} dem Pyridiniumion (PyH^+) bzw. dem Aniliniumion zuzuordnen, was deutlich die Annahme der Gegenwart einer Wasserstoffbrücke wie bei Pyridin- und Anilinsalzen¹⁰ stützt. Die Absorptionsbanden bei 1248 und 1610 cm^{-1} werden der koordinierten Base zugeschrieben¹⁰. Diese experimentellen Ergebnisse beweisen die Gegenwart zweier Bindungsarten von Pyridin und Anilin in den untersuchten Verbindungen, nämlich einer zwischen Base und dem Metallion und einer anderen, außerhalb der Koordinationssphäre, zwischen Basemolekülen und dem Wasserstoffion (Wasserstoffbrücken-Bildung). Die Annahme einer Metall—Base-Bindung ($M\text{—}N\text{-Bindung}$) wird weiter gestützt durch die Absorptionsbande im Bereich von 300 bis 250 cm^{-1} , da bekannt ist^{11, 12}, daß die Schwingungen der $M\leftarrow N$ -Bindung im Bereiche von $300\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ absorbieren. Wir waren nicht in der Lage, auf $M\leftarrow J$ -Bindungen zurückzuführende Absorptionsbanden zu beobachten, da diese Bindungen im Bereiche von $200\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ absorbieren. Die Tatsache, daß zwei Moleküle Äther durch die doppelte Anzahl von Basenmolekülen ersetzt werden, führt zum Schluß, daß bei der Bildung kristalliner Feststoffe der Komplexe von Ga(III) und In(III) die oktaedrische Struktur bevorzugt wird. In anderen, ähnlichen Fällen wurde ein einfacher Ersatz der Äthermoleküle durch eine gleiche Anzahl von Pyridinmolekülen beobachtet.

Es ist zu bemerken, daß Komplexverbindungen, in welchen das Metallion in oktaedrischer Koordination mit den Liganden vorliegt, für Gallium, Indium und Thallium bekannt sind^{13, 14}.

Auf Grund unserer Untersuchungen über die UV- und IR-Spektren der neuen Pyridin- und Anilinverbindungen der Jodosäuren von Gallium und Indium, im Verein mit den Analysenergebnissen, werden nachstehende Strukturformeln vorgeschlagen:



Literatur

- ¹ *E. Wiberg, M. Schmidt und A. Galinos* Z. Angew. Chem. **66**, 443 (1954).
- ² *E. Wiberg, M. Schmidt und A. Galinos*, Z. Angew. Chem. **66**, 444 (1954).
- ³ *A. Galinos*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3032 (1960).
- ⁴ *A. Galinos*, J. Inorg. Nuclear Chem. **19**, 69 (1961).
- ⁵ *A. Galinos und D. Kaminaris*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **275**, 367 (1972).
- ⁶ *A. Galinos und D. Kaminaris*, Z. Anorg. allg. Chem. **398**, 317 (1973).
- ⁷ *A. Galinos und D. Kaminaris*, Chimika Chronika, New Series **2**, 59 (1973).
- ⁸ *D. Kaminaris*, Doctorate Thesis, Patras (1972).
- ⁹ *R. Morrison und R. Boyd*, Organic Chemistry, 3. Aufl., S. 559—560. 1973.
- ¹⁰ *N. S. Gill, R. H. Nuttall, D. E. Scaife und D. W. A. Sharp*, J. Inorg. Nucl. Chem. **18**, 79 (1961).
- ¹¹ *R. J. H. Clark und C. S. Williams*, Chem. and Ind. **1964**, 1317.
- ¹² *R. J. H. Clark und C. S. Williams*, Inorg. Chem. **4**, 350 (1965).
- ¹³ *F. Cotton und G. Wilkinson*, Adv. Inorg. Chem. **1960**, 340.
- ¹⁴ *P. J. Durrant und B. Durrant*, Adv. Inorg. Chem. **1970**, 585.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. A. G. Galinos
Abt. für anorganische Chemie
Universität Patras
Korinthou-Straße 231
Patras
Griechenland