

COMPOSÉS DE SOLVATATION DES HALOGENURES DE MERCURE II AVEC QUELQUES AMINES ALIPHATIQUES

M. A. BERNARD, F. BUSNOT ET J. F. LE QUERLER

Laboratoire de Chimie Minérale, Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide, E.R.A. 305, U.E.R. de Sciences, Université de Caen, 14032 Caen Cedex (France)

(Reçu le 10 mars 1975)

ABSTRACT

Addition compounds of anhydrous mercury(II) halides were prepared with propylamine, isopropylamine, butylamine and isobutylamine. These solvates have the general formula $\text{HgX}_2 \cdot 2\text{RNH}_2$. A study of their thermal stability by TG and DTA methods has shown that some stable intermediates are produced in the course of decomposition. The standard enthalpies of formation have been determined by dissolution in acidic medium and the variation of enthalpy based on the evolution of the molecules of amine was determined by this way and by means of a differential enthalpic analyser. The interpretation of their infrared spectra is discussed.

RÉSUMÉ

Nous avons préparé des composés d'addition des halogénures anhydres de mercure II avec la propylamine, l'isopropylamine, la butylamine et l'isobutylamine. Ces solvates répondent à la formule générale $\text{HgX}_2 \cdot 2\text{RNH}_2$. L'étude de leur stabilité thermique par TG et ATD a permis de mettre en évidence quelques composés intermédiaires stables. Nous avons déterminé les enthalpies standards de formation par dissolution en milieu acide, et la variation d'enthalpie liée au départ des molécules d'amine par la même méthode et à l'aide d'un analyseur enthalpique différentiel. Les spectres infra-rouge de ces composés ont été étudiés.

INTRODUCTION

De nombreux solvates des halogénures de mercure, en particulier avec les alcools¹, les amines aromatiques, les amines cycliques²⁻⁵, ont été préparés et étudiés.

Poursuivant l'étude entamée sur les solvates obtenus à partir des halogénures de zinc et cadmium^{6,7}, nous avons préparé et étudié les composés de solvation des halogénures de mercure II avec la propylamine, l'isopropylamine, la butylamine et l'isobutylamine. Les composés obtenus contiennent tous deux molécules d'amine par groupement HgX_2 et répondent donc à la formule $\text{HgX}_2 \cdot 2\text{RNH}_2$.

Sauf dans le cas de l'iodure de mercure où aucun intermédiaire stable n'a été mis en évidence, nous avons également préparé, par chauffage des solvates précédents, des produits ne contenant qu'une molécule d'amine par groupement HgX_2 .

EXPÉRIMENTELLE

Préparation

Comme dans le cas des composés de solvatation des halogénures de zinc et de cadmium, nous avons obtenu les composés $\text{HgX}_2 \cdot 2\text{RNH}_2$ par dissolution des halogénures de mercure anhydres finement pulvérisés dans un excès des amines liquides utilisées. Dans toutes les amines, la solubilité des halogénures croît du chlorure à l'iodure. La précipitation des solvates a été obtenue plus rapidement avec le chlorure mercurique qu'avec le bromure et surtout l'iodure. D'une manière générale, et contrairement au cas des halogénures de zinc, les solvates sont plus facilement obtenus avec la propylamine et la butylamine qu'avec l'isopropylamine et l'isobutylamine. Dans certaines conditions, l'évaporation des solutions permet d'obtenir un produit cristallisé.

Tous les produits sont insolubles dans l'eau mais très solubles dans les alcools. Après avoir été séchés et broyés, ils se présentent sous forme d'une poudre blanche.

Analyses

Nous avons dosé le mercure par complexométrie avec l'EDTA. Ces dosages sont plus délicats et moins précis que dans le cas des solvates des halogénures de zinc et cadmium. L'amine a été dosée par déplacement en utilisant la méthode de Schloesing ou par des dosages en milieu non aqueux, dans l'acide acétique ou l'anhydride acétique. Dans quelques cas, l'halogène a été dosé.

Ces analyses ont fourni des résultats correspondant aux formules $\text{HgX}_2 \cdot 2\text{RNH}_2$ et $\text{HgX}_2 \cdot \text{RNH}_2$ dans les cas les plus défavorables avec une précision de l'ordre de 3 %.

Dans le cas des solvates nous ayant permis d'obtenir des composés intermédiaires avec une molécule d'amine, les résultats analytiques ont été confirmés par les courbes de TG.

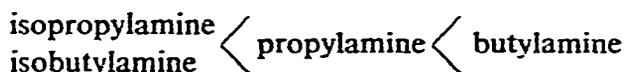
STABILITÉ THERMIQUE

L'appareillage utilisé pour la thermogravimétrie (TG) et les analyses thermiques différentielles (ATD) a déjà été décrit⁶. Les décompositions ont été faites avec une vitesse de chauffage de 5 K min^{-1} , mais pour isoler certains intermédiaires, il a fallu utiliser des vitesses plus petites, jusqu'à $0,5 \text{ K min}^{-1}$.

Dans tous les cas, nous avons interrompu les décompositions vers 450 K. En effet, au-delà de cette température, il y a décomposition totale avec formation de mercure gazeux toxique. Cela nous a permis également d'éviter la corrosion du matériel.

Les décompositions des solvates du chlorure et du bromure sont analogues. Tous les composés perdent une molécule d'amine, à des températures comprises entre 350 et 380 K, suivant l'amine considérée. Dans le cas du chlorure, l'ordre

croissant de stabilité des solvates est :



Dans le cas du bromure, cela devient :



Puis le départ de la seconde molécule d'amine et la décomposition de l'halogénure se font simultanément.

Les décompositions des solvates de l'iodure ne donnent lieu à aucun palier sur les courbes de TG. Le départ des deux molécules d'amine et la décomposition de l'halogénure s'enchaînent en donnant une courbe sans accident.

En règle générale, les solvates du chlorure mercurique sont plus stables que ceux du bromure et surtout de l'iodure, conformément au principe de Pearson, les amines étant des bases dures et la dureté des halogénures décroissant du chlorure à l'iodure. A titre d'exemple, nous avons reproduit sur la Fig. 1 les courbes de TG des produits préparés à partir de la butylamine.

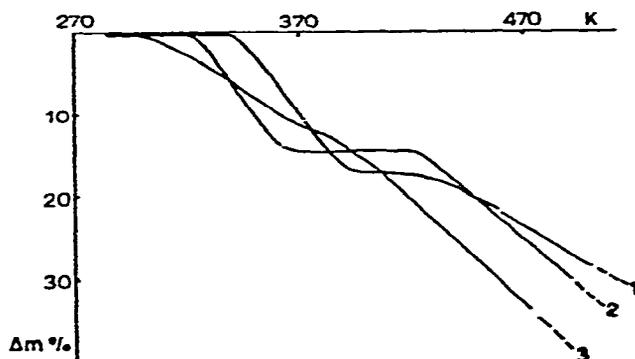


Fig. 1. Courbes de TG, réalisées à 5K min^{-1} , pour les composés : (1) HgCl_2 , 2 butylamine; (2) HgBr_2 , 2 butylamine; (3) HgI_2 , 2 butylamine.

Les courbes d'ATD des composés solvatés du chlorure et du bromure de mercure sont analogues. Un pic traduit toujours le départ endothermique de la première molécule d'amine. Ensuite, la forme variable de la courbe traduit à la fois le départ de la seconde molécule d'amine, la volatilisation partielle de l'halogénure et sa décomposition.

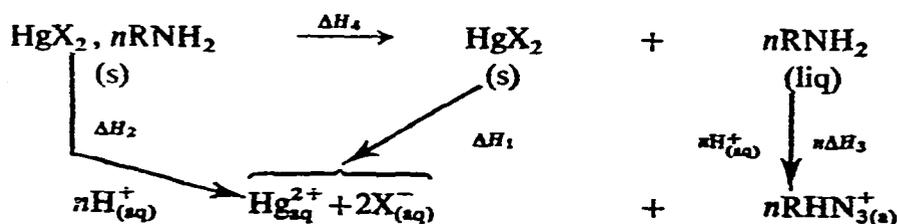
En ce qui concerne les solvates de l'iodure de mercure, les courbes d'ATD confirment celles de TG. Contrairement au cas des composés des chlorure et bromure, on n'obtient pas un seul pic bien défini correspondant au départ endothermique de la première molécule d'amine mais un seul effet endothermique donnant un pic de forme très aplatie avec plusieurs épaulements qui s'étend jusqu'à la volatilisation et la décomposition de l'iodure.

ENTHALPIES STANDARDS DE FORMATION

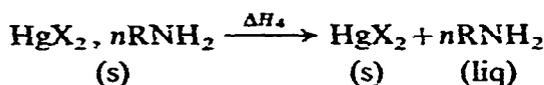
La détermination des enthalpies standards de formation a été faite en utilisant les enthalpies de dissolution en milieu acide. L'acide nitrique 4N a été préféré à l'acide perchlorique 4N, les solvates du chlorure et surtout du bromure de mercure y étant plus rapidement solubles. Par contre, nous n'avons pu effectuer aucune mesure avec les solvates de l'iodure de mercure qui sont pratiquement insolubles quels que soient l'acide et la concentration choisis.

Nous ne décrivons pas l'appareillage utilisé, ni les précautions expérimentales nécessaires déjà signalés dans des travaux précédents⁶ concernant des composés analogues (à partir des halogénures de zinc et de cadmium).

Nous avons utilisé le cycle des réactions suivantes :



Ce cycle permet le calcul des enthalpies standards de formation des solvates. En effet, la variation d'enthalpie ΔH_4 de la réaction :



est égale à :

$$\Delta H_4 = \Delta H_2 - \Delta H_1 - n\Delta H_3$$

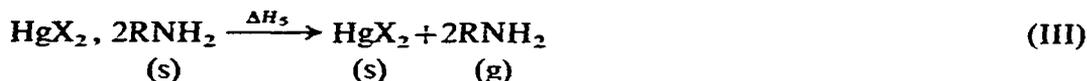
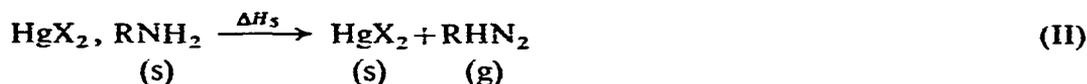
Soit encore :

$$\Delta H_{f, \text{HgX}_2, n\text{RNH}_2}^\circ = \Delta H_{f, \text{HgX}_2}^\circ + n\Delta H_{f, \text{RNH}_2}^\circ - \Delta H_4 \\
 \text{(s)} \qquad \qquad \qquad \text{(s)} \qquad \qquad \text{(liq)}$$

Les enthalpies standards de formation des halogénures anhydres sont connues⁸ de même que celles des amines liquides⁶ et leur enthalpie de dissolution en milieu acide⁶ (voir Tableau 1).

Nous avons mesuré les enthalpies de dissolution des halogénures de mercure en milieu acide nitrique 4N. Pour le chlorure mercurique, cela donne $\Delta H_1 = 13 \pm 1$ kJ mol⁻¹. Quant au bromure mercurique, nous n'avons décelé aucun effet thermique lors de la dissolution en milieu acide.

Les valeurs des enthalpies de dissolution ΔH_2 des solvates sont la moyenne d'au moins cinq déterminations effectuées pour la plupart sur des échantillons issus de préparations différentes. Une étude critique des résultats obtenus nous a montré que l'intervalle d'incertitude de nos mesures était de l'ordre de 5 à 10 %. La précision est



Sur quelques exemples, nous avons effectué ces déterminations par deux méthodes différentes afin de vérifier la cohérence de nos résultats. En effet, nos composés étant peu stables, difficilement solubles, nos mesures calorimétriques nous apparaissaient peu précises.

A partir des enthalpies de dissolution

En utilisant les enthalpies de dissolution, il est possible de calculer les variations d'enthalpie ΔH_5 des réactions de dissociation (II) et (III). En effet :

$$\Delta H_5 = \Delta H_d + n\Delta H_v$$

(ΔH_v étant l'enthalpie de vaporisation de l'amine considérée). Par différence, nous en avons déduit la valeur de ΔH_5 pour la réaction (I).

Mesure directe

Cette détermination a été réalisée à l'aide d'un analyseur calorimétrique différentiel à compensation de puissance Perkin-Elmer DSC 14 dans le cas où les pics correspondant au départ du coordinat étaient bien définis. C'est ce que nous avons pu effectuer dans le cas des solvates avec les chlorure et bromure de mercure pour la réaction de dissociation (I).

TABLEAU 3

VARIATIONS D'ENTHALPIES LIÉES AU DÉPART

(I) de la première molécule d'amine; (II) de la deuxième molécule d'amine; (III) des deux molécules d'amine.

		I		II	III
		ΔH dis.	Mesure directe		
HgCl ₂ avec	propylamine	72,8	77,0	92,5	165,3
	isopropylamine	64,0	54,8	87,5	151,5
	butylamine	77,1	84,5	97,9	175,0
	isobutylamine	75,4	63,2	95,4	170,8
HgBr ₂ avec	propylamine	74,5	67,4	84,1	158,6
	isopropylamine	67,0	70,7	81,2	148,2
	butylamine	71,1	75,8	94,2	165,3
	isobutylamine	73,7	64,5	88,7	162,4

Comme le montrent les valeurs du Tableau 3, l'accord entre les deux méthodes est relativement satisfaisant, sauf pour les composés avec l'isobutylamine, mais cela était prévisible, compte tenu de la faible stabilité de ces composés.

ÉTUDE INFRA ROUGE DE CES COMPOSÉS

Complexes HgX₂L₂

Les complexes de formule HgX₂L₂ ou HgX₂L' (X = Cl ou Br, L coordinat unidentate, L' coordinat bidentate) sont le plus souvent mononucléaires avec une structure tétraédrique, éventuellement déformée^{3,4}. Toutefois, l'étude par diffraction X des complexes HgX₂, 2 pyridine² a mis en évidence une structure polymérisée avec enchaînement d'octaèdres par ponts halogènes.

La spectroscopie IR peut apporter, comme l'a montré Clark⁹, un argument pour la détermination de la stéréochimie d'un complexe métallique. On a pu montrer en particulier que pour les composés HgCl₂L₂ de structure tétraédrique (groupe C_{2v}) l'une des deux vibrations ν(Hg-Cl) observable en IR se situait entre 280 et 330 cm⁻¹.

Or les composés HgCl₂, 2RNH₂ (R = propyl, isopropyl, butyl, isobutyl) que nous avons étudiés possèdent une bande d'absorption entre 310 et 335 cm⁻¹ (bande dédoublée pour l'isopropylamine). Il est donc vraisemblable que ces composés ont une structure mononucléaire tétraédrique.

Le complexe HgCl₂, 2 isopropylamine absorbe également vers 220 cm⁻¹. Il est difficile d'attribuer avec certitude cette bande qui peut correspondre à une bande de torsion de l'amine¹⁰ ou à l'autre bande ν(Hg-Cl). D'une manière générale, les complexes MX₂, 2 isopropylamine (M = Zn, Cd, Hg et X = Cl, Br, I) possèdent un spectre IR différent de celui obtenu avec les autres amines étudiées, plus riche notamment en bandes d'intensité notable entre 200 et 600 cm⁻¹.

Nous n'avons pu, compte tenu des possibilités de notre spectromètre (Perkin-Elmer 225 à double réseau, les nombres d'ondes variant de 200 à 4000 cm⁻¹) observer les bandes ν(Hg-X) des complexes HgBr₂, 2RNH₂ et HgI₂, 2RNH₂ supposés de structure tétraédrique, l'augmentation de masse des halogènes les déplace en effet respectivement vers 200-220 cm⁻¹ et au-dessous de 200 cm⁻¹.

Les complexes HgX₂, 2RNH₂ de structure tétraédrique (Groupe C_{2v}) doivent théoriquement posséder deux bandes ν(Hg-N) dont l'une est présente le plus souvent entre 370 et 400 cm⁻¹. Nous avons par suite pu attribuer sans ambiguïté une bande située entre ces limites et présente dans tous les complexes quel que soit l'halogène. Il est possible qu'une autre bande située vers 420 cm⁻¹ pour les complexes avec l'isopropylamine corresponde à la seconde vibration ν(Hg-N).

Complexes HgX₂L

Les complexes de formule stoechiométrique HgX₂L (X = Cl ou Br, L coordinat unidentate) sont en fait le plus souvent binucléaires avec environnement tétraédrique pour chacun des deux atomes de mercure et pontage par deux atomes d'halogène^{3,4,11-13}. Ceci conduit en principe à deux structures (*cis* et *trans*) de symétrie

C_{2v} , ou C_{2h} . Dans les deux cas, les vibrations $\nu(MX)$ doivent se répartir en deux groupes suivant que l'halogène est de pontage ou terminal.

Pour un halogène terminal $\nu(Hg-X)$ se situe vers $290-320\text{ cm}^{-1}$ ($X = Cl$) et vers $210-240\text{ cm}^{-1}$ ($X = Br$).

Pour un halogène de pontage $\nu(Hg-X)$ se situe vers 220 cm^{-1} ($X = Cl$) et vers 150 cm^{-1} ($X = Br$).

Ainsi qu'on peut le constater (Tableau 4), les composés $HgCl_2$, RNH_2 possèdent effectivement deux bandes ou groupes de bandes, l'un vers $310-330\text{ cm}^{-1}$, l'autre, moins bien défini, vers $210-230\text{ cm}^{-1}$. Pour les composés $HgBr_2$, RNH_2 l'appareil utilisé ne permet de mettre en évidence que la première bande d'absorption vers 230 cm^{-1} .

TABLEAU 4

BANDES D'ABSORPTION MÉTAL-HALOGÈNE ET MÉTAL-AZOTE (cm^{-1})

	$\nu(Hg-N)$	$\nu(Hg-X)$	Autres bandes
$HgCl_2$, 2 propylamine	380	315	
$HgCl_2$, 2 isopropylamine	385	335-320	428 ~220
$HgCl_2$, 2 butylamine		335	
$HgCl_2$, 2 isobutylamine	390	312	
$HgBr_2$, 2 propylamine	~370	235	
$HgBr_2$, 2 isopropylamine	375		420 320
$HgBr_2$, 2 butylamine	410	~230	
$HgBr_2$, 2 isobutylamine	395	~230	
HgI_2 , 2 propylamine		<200	
HgI_2 , 2 isopropylamine	385	<200	418
HgI_2 , 2 butylamine		<200	
HgI_2 , 2 isobutylamine	~375	<200	
$HgCl_2$, propylamine	390-370	315 ~230	
$HgCl_2$, isopropylamine	390	315 ~230	420
$HgCl_2$, butylamine		330-310 ~230	
$HgCl_2$, isobutylamine	395-365	317 ~215	
$HgBr_2$, propylamine	385	~235	
$HgBr_2$, isopropylamine	390	~230	418
$HgBr_2$, butylamine	420	~230	
$HgBr_2$, isobutylamine	390-360	~230	

Le nombre de bandes observé semble plus en accord avec une structure *trans* de symétrie C_{2h} (deux bandes de pontage, une bande terminale) qu'avec une structure *cis* (trois bandes de pontage, deux bandes terminales).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 F. Madaule-Aubry, *Ann. Chim.*, (1965) 367.
- 2 D. Grdenic et Krstanovic, *Arh. Kem.*, 27 (1955) 143.
- 3 G. E. Coates et D. Ridley, *J. Chem. Soc.*, (1964) 166.
- 4 I. S. Ahuja et P. Rastogi, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2161; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32 (1970) 2085.
- 5 C. H. Misra, S. S. Parmar et S. N. Shukla, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (1966) 147.

- 6 M. A. Bernard, F. Busnot et J. F. Le Querler, *Bull. Soc. Chim.*, 3 (1973) 907.
- 7 J. F. Le Querler et M. Ledesert, *C.R. Acad. Sci.*, 275 (1972) 321.
- 8 D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine et I. Jaffe, *Selected values chemical thermodynamic properties*, Nat. Bur. Std., U.S. Cir., 500 (1968).
- 9 R. J. H. Clark, *Spectrochim. Acta*, 21 (1965) 955; *Rec. Chem. Prog.*, 26 (1965) 269.
- 10 D. W. Scott et G. A. Crowder, *J. Mol. Spectrosc.*, 26 (1968) 477.
- 11 R. C. Evans, F. C. Mann, H. S. Peiser et D. Purdie, *J. Chem. Soc.*, (1940) 1209.
- 12 R. C. Cass, G. E. Coates et R. G. Hayter, *J. Chem. Soc.*, (1955) 4007.
- 13 L. S. D. Glasser, L. Ingram, M. C. King et G. P. Mc Quillan, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 378.