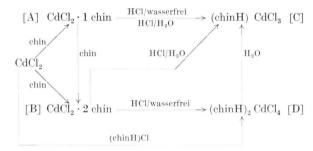
86 NOTIZEN

## Reaktionen von Cadmium(II)-chlorid-1-chinolin und Cadmium(II)-chlorid-2-chinolin mit Chlorwasserstoff

Von H. Buss, H. W. Kohlschütter und D. Maulbecker Eduard Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt (Z. Naturforschg. 18 b, 86—87 [1963]; eingeg. am 2. November 1962)

Es wurde bereits gezeigt, daß beim Umsatz der Verbindung  $\mathrm{CdCl}_2 \cdot 2$  py mit Chlorwasserstoff zwei verschiedene Verbindungen erhalten werden, je nachdem der Chlorwasserstoff wasserfrei oder als wäßrige Lösung angewendet wird <sup>1</sup>. Da Cadmium (II)-chlorid mit Chinolin nicht nur einen, sondern zwei Komplexe bildet, erweitert sich das Schema für die Umsetzungen mit Chlorwasserstoff bzw. Salzsäure:



Cadmiumchlorid-1-chinolin [A] entsteht beim Zusatz von reinem Chinolin zu einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung von Cadmiumchlorid als kristallisierter Niederschlag <sup>2, 3</sup>.

Nach Dubsky und Dostal <sup>4</sup> sollte Cadmiumchlorid-2chinolin entstehen, wenn eine wäßrige Lösung von Cadmiumchlorid mit der äquivalenten Menge Chinolin versetzt wird. In Wirklichkeit bildet sich aber in Übereinstimmung mit Schiff <sup>2</sup> und Borsbach <sup>3</sup> unter diesen Bedingungen stets Cadmiumchlorid-1-chinolin. Wir haben Cadmiumchlorid-2-chinolin [B] hergestellt durch Umsetzung von festem Cadmiumchlorid-1-chinolin oder festem Cadmiumchlorid mit reinem Chinolin.

Aus [A] entsteht mit wasserfreiem Chlorwasserstoff Chinolinium-trichlorocadmat [C].

Chinolinium-trichlorocadmat entsteht ebenfalls bei der Reaktion von [A] mit wäßriger Salzsäure. Nach Angaben der Literatur sollte auf diesem Wege Chinolinium-trichlorocadmat-1-wasser.

$$CdCl_2 \cdot 1 chin \cdot 1 HCl \cdot 1 H_2O$$
,

entstehen <sup>3, 4</sup>; unser Präparat ist jedoch röntgenographisch und analytisch identisch mit dem Präparat, das aus CdCl<sub>2</sub>·1 chin mit wasserfreiem Chlorwasserstoff im Hochvakuum entstand.

Aus [B] entsteht mit wäßriger Salzsäure ebenfalls Chinolinium-trichlorocadmat [C] (Nachweis durch Analysen und Debye-Scherrer-Diagramme).

Im Gegensatz dazu bildet sich bei der Umsetzung von [B] mit wasserfreiem Chlorwasserstoff Chinolinium-tetrachlorocadmat [D]. Diese Verbindung wird auch erhalten, wenn nach Dehn eine konzentrierte, wäßrige Chinoliniumchlorid-Lösung mit festem Cadmiumchlorid umgesetzt wird <sup>5</sup>; aus verdünnteren,

wäßrigen Lösungen entsteht sie nicht.

In Übereinstimmung damit und in Analogie zum Pyridinium-tetrachlorocadmat setzt sich [D] mit Wasser oder verdünnter Salzsäure zu [C] um (Nachweis durch Analysen und Debye-Scherrer-Diagramme). Im Gegensatz zu der Verbindung Chinolinium-tetrachlorocadmat [D] sind die analogen Bromid- und Jodid-Komplexe in wäßriger Lösung stabil. Dieser Unterschied zwischen den Chlorid-Komplexen einerseits und den Bromid- und Jodid-Komplexen andererseits wurde auch schon bei den entsprechenden Pyridiniumsalzen gefunden 1.

CdCl<sub>2</sub>·1 chin. Hergestellt aus wäßriger oder alkoholischer Lösung von Cadmiumchlorid durch Fällung mit Chinolin <sup>2</sup>, <sup>3</sup>. Weiß.

> Gef. C 34,60 H 2,16 N 4,53 Cl 22,61 Cd 35,63. Ber. C 34,59 H 2,26 N 4,48 Cl 22,69 Cd 35,97.

CdCl<sub>2</sub>·2 chin. In reines Chinolin wird festes Cadmium[B] chlorid-1-chinolin eingetragen. Die entstehende
Suspension wird gerührt und langsam auf ca.
150°C erhitzt. Anschließend wird sehr rasch auf
etwa +5°C abgekühlt. Der Bodenkörper wird
abfiltriert, zuerst mit reinem Chinolin, dann mit
Alkohol gewaschen. Trocknung: 24 Stdn. über
konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 17 Torr, zuletzt im Hochvakuum.
Das Präparat ist rein weiß und kristallisiert.

Gef. C 48,38 H 2,94 N 6,34 Cl 16,75 Cd 25,20. Ber. C 48,95 H 3,20 N 6,34 Cl 16,05 Cd 25,45.

(chin H)CdCl<sub>3</sub>. Hergestellt durch Umsetzung von [A]
[C] mit flüssigem, wasserfreiem Chlorwasserstoff.
Weiß.

 $\nu_{\rm NH} = 2800 \ {\rm cm}^{-1}$ .

Gef. C 30,51 H 2,31 N 4,15 Cl 30,19 Cd 31,94. Ber. C 30,97 H 2,31 N 4,01 Cl 30,49 Cd 32,21.

Diese Verbindung entsteht auch durch die Reaktionen

$$[A] \rightarrow [C] (HCl/H_2O), [B] \rightarrow [C]$$
und  $[D] \rightarrow [C].$ 

 $(chin\ H)_2CdCl_4$ . Hergestellt durch Umsetzung von [B] [D] mit flüssigem, wasserfreiem Chlorwasserstoff. Weiß.

 $v_{\rm NH}\!=\!2800~{\rm cm}^{-1}.$ 

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> H. Buss, H. W. Komlschütter u. D. Maulbecker, Z. Naturforschg. 17 b, 485 [1962].

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> H. Schiff, Liebigs Ann. Chem. **131**, 112 [1864].

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> E. Borsbach, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 436 [1890].

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> J. V. Dubsky u. V. Dostal, Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk, Nr. 196, 17 [1934]; C. 1935, II, 1123.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> W. M. Dehn, J. Amer. chem. Soc. 48, 276 [1926].

NOTIZEN 87

Gef. C 41,75 H 3,21 N 5,76 Cl 28,02 Cd 21,79. Ber. C 42,01 H 3.13 N 5,44 Cl 27,56 Cd 21.84.

Diese Verbindung entsteht außerdem durch Umsetzung von Cadmiumchlorid mit Chinoliniumchlorid. Die hier beschriebenen Reaktionen der Chinolin-Komplexe des Cadmiumchlorids und die früher beschriebenen Reaktionen 1 der analogen Pyridin-Komplexe sind Voraussetzungen für die Herstellung von Komplexverbindungen, die im anionischen Teil zwei verschiedene Halogene enthalten (Heterohalogenocadmate). Vergleiche dazu die nachstehende Mitteilung.

## Heterohalogenocadmate

Von H. Buss, H. W. Kohlschütter und D. Maulbecker

Eduard Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforschg. 18 b, 87-88 [1963]; eingeg. am 2. November 1962)

## 1. Chinolinium-dichlorodijodocadmat und Chinoliniumdichlorodibromocadmat

Metallhalogenid-Amin-Komplexe reagieren mit Halogenwasserstoff unter Bildung definierter Halogenometallate. Ein typisches Beispiel ist:

$$CdCl_2 \cdot 2 chin + 2 HCl \rightarrow (chin H)_2 CdCl_4$$
.

Bei der Untersuchung solcher Reaktionen hat sich gezeigt, daß die Reaktionsprodukte verschieden sein können, je nachdem der Halogenwasserstoff wasserfrei oder als wäßrige Lösung angewendet wird <sup>1, 2</sup>.

Von besonderem Interesse sind Reaktionen, bei denen das Ausgangsprodukt (Beispiel: CdCl<sub>2</sub>·2 chin) ein anderes Halogenid als der mit ihm reagierende Halogenwasserstoff enthält. Dabei entstehen Heterohalogenocadmate, die als einheitliche Verbindungen zwei verschiedene Halogene enthalten.

Chinolinium-dichlorodijodocadmat, (chin H)<sub>2</sub>CdCl<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, entsteht, wenn festes Cadmiumjodid-2-chinolin mit wasserfreiem, flüssigem Chlorwasserstoff umgesetzt wird:

$$CdJ_2 \cdot 2 chin + 2 HCl \rightarrow (chin H)_2 CdCl_2 J_2$$
.

Die chemische Analyse des Reaktionsproduktes liefert zunächst nur die Bruttozusammensetzung. Bei gleichen Analysenwerten könnte aber auch ein Gemisch von Chinolinium-tetrachlorocadmat und Chinolinium-tetra-jodocadmat im Molverhältnis 1:1 vorliegen:

2 CdJ₂·2 chin + 4 HCl→ (chin H) 2 CdCl₄ + (chin H) 2 CdJ₄. Die Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten gelingt röntgenographisch. Abb. 1 enthält die Debye-Scherrer-Diagramme von Chinolinium-tetrachlorocadmat, Chinolinium-tetrajodocadmat und Chinolinium-dichlorodijodocadmat. Es sind die geschätzten Intensitäten der Reflexe über den zugehörigen d-Werten eingezeichnet. Der Vergleich dieser Diagramme untereinander zeigt, daß das Reaktionsprodukt kein Gemisch von (chin H)2 CdCl₄ und (chin H)2 CdJ₄ ist; es bildet eine selbständige, kristallisierte Phase.

Unter analogen Bedingungen entsteht aus Cadmiumbromid-2-chinolin und wasserfreiem Chlorwasserstoff Chinolinium-dichlorodibromocadmat, (chin H) <sub>2</sub>CdCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>.

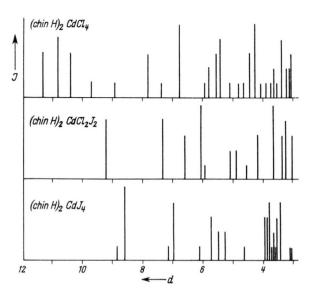


Abb. 1. Vergleich der Debye-Scherrer-Diagramme von  $(chin\ H)_2CdCl_4$ ,  $(chin\ H)_2CdJ_4$  und  $(chin\ H)_2CdCl_2J_2$ .

Es wurde ebenso nachgewiesen, daß kein Gemisch von Chinolinium-tetrachlorocadmat und Chinolinium-tetrabromocadmat entstanden ist.

Die Verbindung Chinolinium-dibromodijodocadmat, (chin  $H)_2CdBr_2J_2$ , konnte bisher in reiner Form nicht erhalten werden.

 $(chin\,H)_2Cl_2Br_2$ . Hergestellt aus Cadmiumbromid-2-chinolin  $^4$  und wasserfreiem, flüssigem Chlorwasserstoff. Schwach gelblich.

 $\nu_{\rm NH}\!=\!2900~{\rm cm}^{-1}$ .

Ber.

C 31,00 H 2,31 N 4,01 Cl 10,17 J 36,39 Cd 16,12. Gef.

C 31,65 H 2,23 N 4,25 Cl 10,13 J 36,34 Cd 16,15.  $\rightarrow$  J : Cl=2,00 : 2,00.

<sup>4</sup> F. Reitzenstein, Z. anorg. Chem. 18, 253 [1898].

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> H. Buss, H. W. Kohlschütter u. D. Maulbecker, Z. Naturforschg. 17 b, 485 [1962].

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> H. Buss, H. W. Kohlschütter u. D. Maulbecker, Z. Naturforschg. 18 b, 86 [1963].

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> E. Borsbach, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 431 [1890].