

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.

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 Chinolinium-dichlorodibromocadmat

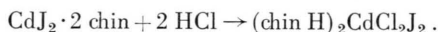
Metallhalogenid-Amin-Komplexe reagieren mit Halogenwasserstoff unter Bildung definierter Halogenometallate. Ein typisches Beispiel ist:



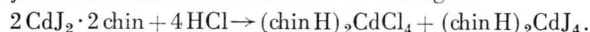
Bei der Untersuchung solcher Reaktionen hat sich gezeigt, daß die Reaktionsprodukte verschieden sein können, je nachdem der Halogenwasserstoff wasserfrei oder als wäßrige Lösung angewendet wird^{1,2}.

Von besonderem Interesse sind Reaktionen, bei denen das Ausgangsprodukt (Beispiel: $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{ chin}$) ein anderes Halogenid als der mit ihm reagierende Halogenwasserstoff enthält. Dabei entstehen Heterohalogenocadmate, die als einheitliche Verbindungen zwei verschiedene Halogene enthalten.

Chinolinium-dichlorodijodocadmat, $(\text{chin H})_2 \text{CdCl}_2 \text{J}_2$, entsteht, wenn festes Cadmiumjodid-2-chinolin mit wasserfreiem, flüssigem Chlorwasserstoff umgesetzt wird:



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



Die Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten gelingt röntgenographisch. Abb. 1 enthält die Debye-Scherrer-Diagramme von Chinolinium-tetrachlorocadmat, Chinolinium-tetraiodocadmat 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 $(\text{chin H})_2 \text{CdCl}_4$ und $(\text{chin H})_2 \text{CdJ}_4$ ist; es bildet eine selbständige, kristallisierte Phase.

Die hier beschriebenen Reaktionen der Chinolin-Komplexe des Cadmiumchlorids und die früher beschriebenen Reaktionen¹ 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.

Unter analogen Bedingungen entsteht aus Cadmiumbromid-2-chinolin und wasserfreiem Chlorwasserstoff Chinolinium-dichlorodibromocadmat, $(\text{chin H})_2 \text{CdCl}_2 \text{Br}_2$.

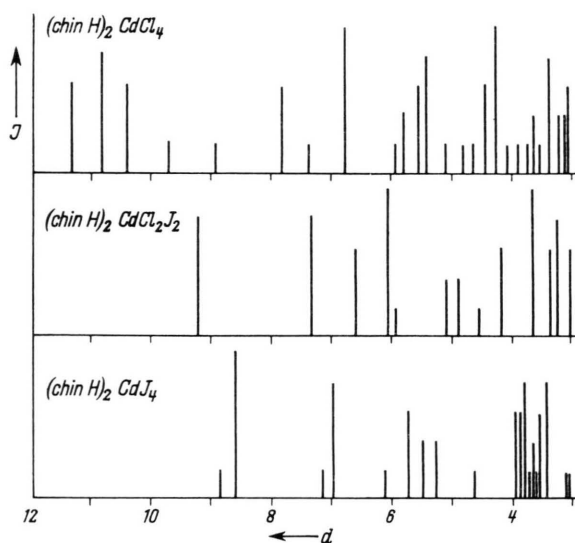


Abb. 1. Vergleich der Debye-Scherrer-Diagramme von $(\text{chin H})_2 \text{CdCl}_4$, $(\text{chin H})_2 \text{CdJ}_4$ und $(\text{chin H})_2 \text{CdCl}_2 \text{J}_2$.

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

Die Verbindung Chinolinium-dibromodijodocadmat, $(\text{chin H})_2 \text{CdBr}_2 \text{J}_2$, konnte bisher in reiner Form nicht erhalten werden.

$(\text{chin H})_2 \text{Cl}_2 \text{Br}_2$. Hergestellt aus Cadmiumbromid-2-chinolin⁴ und wasserfreiem, flüssigem Chlorwasserstoff. Schwach gelblich.

$\nu_{\text{NH}} = 2900 \text{ cm}^{-1}$.

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.

→ J : Cl = 2,00 : 2,00.

¹ H. BUSS, H. W. KOHLSCHÜTTER u. D. MAULBECKER, Z. Naturforschg. **17 b**, 485 [1962].

² H. BUSS, H. W. KOHLSCHÜTTER u. D. MAULBECKER, Z. Naturforschg. **18 b**, 86 [1963].

³ E. BORSBACH, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 431 [1890].

⁴ F. REITZENSTEIN, Z. anorg. Chem. **18**, 253 [1898].

$(chin H)_2CdCl_2Br_2$. Hergestellt aus Cadmiumbromid-2-chinolin⁴ und wasserfreiem, flüssigem Chlorwasserstoff. Weiß.

$\nu_{NH} = 2900 \text{ cm}^{-1}$

Ber.

C 35,82 H 2,67 N 4,64 Cl 11,75 Br 26,48 Cd 18,63.

Gef.

C 35,33 H 2,52 N 5,03 Cl 11,92 Br 26,47 Cd 18,77.

→ Br : Cl = 2,00 : 2,03.

$(chin H)_2CdBr_4$. Hergestellt aus Cadmiumbromid-2-chinolin und flüssigem, wasserfreiem Chlorwasserstoff².

$(chin H)_2CdCl_4$. Hergestellt aus Cadmiumchlorid-2-chinolin und wäßriger Bromwasserstoffsäure⁵ oder flüssigem, wasserfreiem Bromwasserstoff. Weiß.

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

Ber. C 31,23 H 2,33 N 4,04 Br 46,17 Cd 16,23.

Gef. C 31,04 H 2,29 N 4,36 Br 46,17 Cd 16,32.

$(chin H)_2CdJ_4$. Hergestellt aus Cadmiumjodid-2-chinolin und wäßriger Jodwasserstoffsäure⁵ oder wasserfreiem, flüssigem Jodwasserstoff. Schwach gelblich.

$\nu_{NH} = 2850 \text{ cm}^{-1}$.

Ber. C 24,56 H 1,83 N 3,18 J 57,66 Cd 12,77.

Gef. C 24,95 H 1,58 N 3,29 J 57,36 Cd 12,86.

2. Pyridinium-dichlorodibromocadmat, Pyridinium-dichlorodijodocadmat und Pyridinium-dibromodijodocadmat

Diese Verbindungen konnten analog den Chinoliniumverbindungen (vgl. l.c.¹) hergestellt werden. Durch röntgenographische Phasenanalyse wurde auch hier sichergestellt, daß keine Gemische entstanden.

$(py H)_2CdCl_2Br_2$. Hergestellt aus Cadmiumbromid-2-pyridin^{6,7} und flüssigem, wasserfreiem Chlorwasserstoff. Weiß.

$\nu_{NH} = 3000 \text{ cm}^{-1}$.

Ber.

C 23,86 H 2,40 N 5,57 Cl 14,09 Br 31,75 Cd 22,23.

Gef.

C 24,90 H 2,40 N 6,03 Cl 13,98 Br 31,80 Cd 22,60.

→ Br : Cl = 2,00 : 1,98.

$(py H)_2CdCl_2J_2$. Hergestellt aus Cadmiumjodid-2-pyridin^{8,9} und flüssigem, wasserfreiem Chlorwasserstoff. Weiß.

$\nu_{NH} = 3000 \text{ cm}^{-1}$.

Ber.

C 20,11 H 2,02 N 4,69 Cl 11,87 J 42,49 Cd 18,82.

Gef.

C 20,02 H 1,92 N 4,76 Cl 11,75 J 41,44 Cd 19,30.

→ J : Cl = 2,00 : 2,03.

$(py H)_2CdBr_2J_2$. Hergestellt aus Cadmiumjodid-2-pyridin und gasförmigem Bromwasserstoff. Weiß.

$\nu_{NH} = 3000 \text{ cm}^{-1}$.

Ber.

C 17,50 H 1,76 N 4,08 Br 23,28 J 36,98 Cd 16,38.

Gef.

C 17,47 H 1,85 N 4,11 Br 23,31 J 36,94 Cd 16,42.

→ J : Br = 2,00 : 2,02.

$(py H)_2CdCl_4$. Hergestellt aus Cadmiumchlorid-2-pyridin und flüssigem, wasserfreiem Chlorwasserstoff¹.

$(py H)_2CdBr_4$. Hergestellt aus Cadmiumbromid-2-pyridin und wäßriger Bromwasserstoffsäure⁷ oder flüssigem, wasserfreiem Bromwasserstoff. Weiß.

$\nu_{NH} = 3000 \text{ cm}^{-1}$.

Ber. C 20,28 H 2,04 N 4,73 Br 53,97 Cd 18,98.

Gef. C 20,68 H 1,93 N 5,01 Br 53,20 Cd 19,01.

$(py H)_2CdJ_4$. Hergestellt aus Cadmiumjodid-2-pyridin und wäßriger Pyridiniumjodid-Lösung¹⁰, wäßriger Jodwasserstoffsäure oder flüssigem, wasserfreiem Jodwasserstoff.

$\nu_{NH} = 3000 \text{ cm}^{-1}$.

Ber. C 15,39 H 1,55 N 3,59 J 65,06 Cd 14,41.

Gef. C 15,56 H 2,35 N 3,68 J 65,00 Cd 14,35.

3. Piperidinium-dichlorodijodocadmat und Piperidinium-dichlorodibromocadmat

Die unter 1 und 2 beschriebenen Reaktionen ließen sich auch auf die Piperidin-Komplexe des Cadmiumchlorids übertragen. Bevor der Nachweis der Piperidinium-heterohalogenocadmate geführt werden konnte, mußten zum Vergleich die Verbindungen $(pip H)_2CdCl_4$, $(pip H)_2CdBr_4$ und $(pip H)_2CdJ_4$ hergestellt werden. Sie waren bisher unbekannt.

Piperidinium-dibromodijodocadmat, $(pip H)_2CdBr_2J_2$, konnte in reiner Form noch nicht erhalten werden.

$(pip H)_2CdCl_2Br_2$. Hergestellt aus Cadmiumbromid-2-piperidin^{11,12} und flüssigem, wasserfreiem Chlorwasserstoff. Weiß.

Ber. N 5,43 Cl 13,75 Br 31,03 Cd 21,81.

Gef. N 5,74 Cl 13,67 Br 31,02 Cd 21,80.

→ Br : Cl = 2,00 : 1,99.

$(pip H)_2CdCl_2J_2$. Hergestellt aus Cadmiumjodid-2-piperidin^{11,12} und flüssigem, wasserfreiem Chlorwasserstoff. Weiß.

Ber. N 4,60 Cl 11,63 J 41,65 Cd 18,44.

Gef. N 4,82 Cl 11,59 J 41,06 Cd 18,47.

→ J : Cl = 2,00 : 2,02.

$(pip H)_2CdCl_4$. Hergestellt aus Cadmiumchlorid-2-piperidin^{11,12} und flüssigem, wasserfreiem Chlorwasserstoff.

Ber. N 6,57 Cl 33,25 Cd 26,36.

Gef. N 6,71 Cl 33,20 Cd 26,71.

$(pip H)_2CdBr_4$. Hergestellt aus Cadmiumbromid-2-piperidin mit wäßriger Bromwasserstoffsäure oder flüssigem, wasserfreiem Bromwasserstoff.

Ber. C 19,87 H 4,00 N 4,63 Br 52,89 Cd 18,60.

Gef. C 20,13 H 3,79 N 5,20 Br 52,85 Cd 18,40.

$(pip H)_2CdJ_4$. Hergestellt aus Cadmiumjodid-2-piperidin mit wäßriger Jodwasserstoffsäure oder flüssigem, wasserfreiem Jodwasserstoff.

Ber. N 3,54 J 64,07 Cd 14,19.

Gef. N 3,72 J 63,99 Cd 14,40.

⁵ H. GROSSMANN u. F. HÜNSELER, Z. anorg. Chem. **46**, 376 [1905].

⁶ R. VARET, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **124**, 1156 [1897].

⁷ H. GROSSMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 567 [1904].

⁸ W. LANG, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 1584 [1888].

⁹ D. TOMBECK, Ann. chim. phys. **21**, 467 [1900].

¹⁰ R. L. DATTA, J. Amer. chem. Soc. **35**, 950 [1913].

¹¹ R. VARET, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **115**, 465 [1892].

¹² A. WERNER u. P. FERCHLAND, Z. anorg. Chem. **15**, 11 [1897].