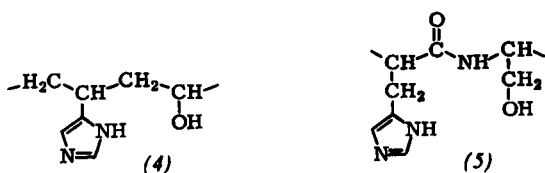
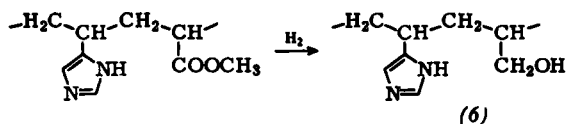


Möglichkeiten zum Studium der Blutgerinnung (s. Abschnitt 4.1.2).

Polymere wurden auch zum Studium der Enzymwirkung herangezogen, speziell der Wirkungsweise von Thiol-Gruppen^[77]. Die proteolytische Aktivität von Enzymen, z.B. Papain, bleibt bekanntlich auch dann erhalten, wenn ein Teil des Moleküls entfernt wird, und scheint demnach eher auf der Wechselwirkung funktioneller Gruppen als auf der Wirkung des ganzen Moleküls zu beruhen. Zum Vergleich wurde die esteroxytische Funktion von Copolymeren mit Imidazol- und Benzimidazolgruppen untersucht^[78]. Vorversuche an Chymotrypsin zeigten, daß die Imidazolgruppe des Histidins das aktive Zentrum ist, dessen Wirkung durch eine benachbarte OH-Gruppe des Serins erhöht wird, die mit dem Imidazolrest einen Komplex bildet. Die synthetischen Vergleichspolymeren enthielten 4- (oder 5-) Vinylimidazol und OH- oder COOH-Gruppen. Man hoffte, die korrekte sterische Beziehung zwischen den genannten Gruppen durch die Anordnung der Polymerkette in Lösung feststellen und daraufhin Polymere synthetisieren zu können, die aktiver als Imidazolverbindungen oder Polymere mit Imidazol- und ohne Seringruppen sind.

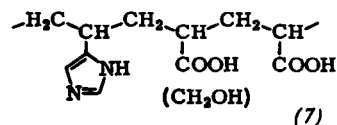


Ein hydrolysiertes Copolymeres (4) aus 4-Vinylimidazol und Vinylacetat ähnelt einem Peptid (5) mit benachbarter Histidin- und Seringruppe, nur ist die sekundäre Hydroxygruppe weniger reaktiv als die primäre im natürlichen Enzym.



[77] G. C. Overberger et al., J. Polymer Sci. 27, 381 (1958).

Die Verwendung von Methylacrylat und anschließende Reduktion liefert den gewünschten primären Alkohol (6). Polymere (7) mit einer zusätzlichen Säuregruppe können durch Terpolymerisation oder durch partielle Reduktion eines Acrylsäurecopolymeren mit benachbarten Carboxygruppen erhalten werden.



Die Hydrolyse von *o*-Nitro-phenylacetat und 4-Acetoxy-3-nitro-benzoesäure wurde von Poly-5(6)-vinyl-benzimidazol besser als von Poly-4(5)-vinylimidazol katalysiert; beide wirkten bei pH = 10 etwa 50-mal besser als Benzimidazol bzw. Imidazol.

Demnach ist sogar in einem Homopolymeren die räumliche Anordnung der Gruppen bedeutsam. Das Copolymeres von 4(5)-Vinylimidazol mit Acrylsäure gestattet es, die Wirkung einer negativ geladenen Kette zu studieren. Bei elektrisch neutralen Estern ist das Copolymeres nicht sehr effektiv; bei positiv geladenen Estern oberhalb pH = 9 stieg die Wirkung etwa auf das Vierfache. Umgekehrt eignen sich positiv geladene Ester (Copolymeres mit Methylimidazoliumgruppen) sehr gut zur Hydrolyse anorganischer Ester^[79]. Die Bindung geladener Substrate durch entgegengesetzt geladene Polyanionen, die zu erhöhter katalytischer Aktivität benachbarter Gruppen führt, wurde durch Experimente bestätigt, bei denen ein hochgeladenes Polyanion vorzugsweise ein kationisches Substrat bindet und es dabei vor der Hydrolyse schützt. Die hydrolysierenden OH⁻-Gruppen wurden von der Polymerkette abgestoßen.

Diesen speziellen Polymeren werden sicher andere folgen, die einige der Funktionen natürlicher Proteine übernehmen können und für die Chirurgie brauchbar sind.

Eingegangen am 7. August 1969 [A 753]

[78] G. C. Overberger et al., J. Amer. chem. Soc. 85, 3513 (1963); 87, 296, 4310 (1965).

[79] H. Morawetz et al., Polymer Letters 4, 409 (1966).

Entwicklung und Problematik der Chemie der Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen

Von Dietrich Breiting und Klaus Brodersen^[*]

Der Gruppe der Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen sind in jüngster Zeit nur wenige relevante neue Spezies hinzugefügt worden. Vielmehr ist eine aktuelle Entwicklung in der Strukturaufklärung derartiger Verbindungen zu erkennen. Die strukturellen Verhältnisse der koordinationspolymeren Hg-N-Verbindungen können unter dem Aspekt ihrer Verwandtschaft mit Silicaten betrachtet werden. Bindungsparameter der Hg-N-Gruppierung werden mit solchen von Bindungen zwischen Quecksilber und dem Stickstoff im Periodensystem benachbarten Elementen verglichen.

1. Einleitung

Die altbekannte und präparativ seit langem sehr ergiebige Klasse der Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen konnte in jüngerer Zeit geordnet, Aufbau und

[*] Doz. Dr. D. Breiting und Prof. Dr. K. Brodersen
Institut für Anorganische Chemie I der
Universität Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Fahrstraße 17

Bindungsverhältnisse derartiger Verbindungen konnten vielfach geklärt und besser verstanden werden. Der Beginn der neueren Entwicklung ist markiert durch die röntgenographische Untersuchung der Struktur des „schmelzbaren Präzipitates“ (NH₃)₂HgCl₂ von MacGillavry und Bijvoet^[1]. Auf breiter Basis nahmen

[1] C. H. MacGillavry u. J. M. Bijvoet, Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchem. 94, 231 (1936).

Lipscomb [2,3] sowie *Rüdrorf* und *Brodersen* [4] die Röntgenstrukturanalyse verwandter Verbindungen in Angriff.

Da sich wegen des sehr verschiedenen Streuvermögens für Röntgenstrahlen Stickstoffatome neben Quecksilberatomen nur ungenau lokalisieren lassen, wurden ergänzende strukturelle Informationen aus der Anwendung anderer physikalischer Methoden wie Breitlinien-NMR- [5], IR- [6] und Raman-Spektrometrie [7] bezogen.

Die Untersuchung flüssiger oder löslicher Hg-N-Verbindungen gelang verschiedentlich aufgrund von Schwingungsspektrometrie in Kombination mit hochauflösender NMR-Spektrometrie [8].

Den Fortschritt der röntgenographischen Arbeiten an koordinationspolymeren Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen geben die Übersichtsberichte von *Lipscomb* [9] und *Grdenić* [10] wieder, während *Brodersen* [11] Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse mit Aussagen der IR-Spektrometrie in Beziehung bringt [11].

Die insgesamt bekannt gewordenen strukturellen Fakten erlauben eine Klassifizierung der Vielzahl von Hg-N-Verbindungen in zwei Gruppen:

1. solche mit formal ungeladenem, elektronegativ substituiertem Stickstoff der Koordinations- oder Bindungszahl 3;
2. solche mit formal positiv geladenem, elektropositiv substituiertem Stickstoff der Koordinationszahl 4.

Innerhalb beider Gruppen können niedermolekulare und hochpolymere Spezies unterschieden werden. Nach diesen Gesichtspunkten geordnet, sollen im folgenden die wesentlichen Merkmale der Chemie von Quecksilber-Verbindungen mit Stickstoff negativer Oxidationszahl an charakteristischen Beispielen erläutert werden.

2. Verbindungen mit Stickstoff der Koordinations- oder Bindungszahl 3

Der Kategorie mit KZ = 3 für die N-Atome (wobei Hg stets die charakteristische Koordinationszahl 2 – vgl. [10] – aufweist) gehören niedermolekulare und hochpolymere Individuen an, in denen die Elektronendichte am Stickstoff durch zwei, oft gleiche, elektro-negative Liganden verringert wird. Anders betrachtet,

[2] W. N. Lipscomb, Acta crystallogr. 4, 156 (1951).

[3] W. N. Lipscomb, Acta crystallogr. 4, 266 (1951).

[4] W. Rüdrorf u. K. Brodersen, Z. Naturforsch. 7b, 56 (1952).

[5] C. M. Deeley u. R. E. Richards, J. chem. Soc. (London) 1954, 3697.

[6] K. Brodersen u. H. J. Becher, Chem. Ber. 89, 1487 (1956).

[7] M. G. Miles, J. H. Patterson, C. W. Hobbs, M. J. Hopper, J. Overend u. R. S. Tobias, Inorg. Chem. 7, 1721 (1968).

[8] H. Bürger, W. Sawodny u. U. Wannagat, J. organometallic Chem. 3, 113 (1965).

[9] W. N. Lipscomb, Analytic. Chem. 25, 737 (1953); Ann. New York Acad. Sci. 65, 427 (1956/57).

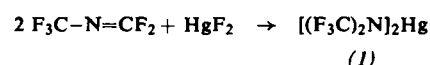
[10] D. Grdenić, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 19, 303 (1965).

[11] K. Brodersen, Habilitationsschrift, Universität Tübingen 1957.

haben die H-N-Analoga der Hg-N-Verbindungen dieser Gruppe eine gegenüber Ammoniak erhöhte Acidität (verringerte Basizität und Nucleophilie des N-Atoms). Dem entsprechend ist der Hybridisierungszustand am Stickstoff dem sp^2 -Zustand angenähert oder erreicht diesen, wie an einigen Beispielen gezeigt werden konnte.

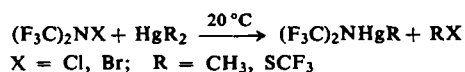
2.1. Quecksilber-trifluormethyl- und -trimethylsilylamide

Die einfachste Verbindung dieses Typs ist das durch Addition von Quecksilber(II)-fluorid an Pentafluor-N-methylen-methylamin im Autoklaven bei 100 °C entstehende Quecksilber-bis[bis(trifluormethyl)amid] [12],



das auch bei der Fluorierung von Dicyan oder Cyanchlorid mit HgF_2 erhalten wird [13]. Die physikalischen Daten ($F_p = 17.5$, $K_p = 127^\circ\text{C}$) legen einen molekularen Aufbau nahe, wenngleich die Aufklärung der Struktur von (1) noch aussteht. Zu erwarten sind die lineare Anordnung der Gruppierung N-Hg-N sowie durch Wechselwirkung der Trifluormethylgruppen aufgeweitete Bindungswinkel am Stickstoff.

Das reaktionsfähige, leicht hydrolysierbare Diamid (1) eignet sich als Reagens zur Übertragung der Bis-(trifluormethyl)amino-Gruppe, wie seine Umsetzung mit Halogenen zu N-Halogenbis(trifluormethyl)aminen $(\text{F}_3\text{C})_2\text{NX}$ und Quecksilberhalogeniden demonstriert [12,14]. Die N-Halogenamine wiederum können zur Synthese asymmetrischer Quecksilber(II)-bis(trifluormethyl)amide verwendet werden,



die den symmetrischen Stammverbindungen chemisch sehr ähnlich sind [14]. Als nahe Verwandte sollen in diesem Zusammenhang auch Quecksilber-bis[tris(trifluormethyl)hydrazid] $[(\text{F}_3\text{C})_2\text{NN}(\text{CF}_3)]_2\text{Hg}$ [15] und -bis(trifluormethyl-pentafluorothioamid) $[\text{F}_5\text{SN}(\text{CF}_3)]_2\text{Hg}$ [16] genannt werden, die wie (1) durch Addition von HgF_2 an entsprechende fluorierte Azomethine zugänglich sind und ähnliche Eigenschaften haben. In all diesen Fällen liegen noch keine Messungen vor, aus denen Strukturparameter abgeleitet werden könnten.

Während in den vorigen Beispielen die elektronische Verdünnung am Stickstoff auf rein induktiven Effekten beruht, dominiert beim Quecksilber-bis[bis(trimethyl-

[12] J. A. Young, S. N. Tsoukalas u. R. D. Dresdner, J. Amer. chem. Soc. 80, 3604 (1958).

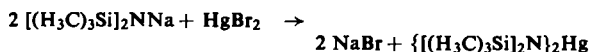
[13] H. J. Emeléus u. G. L. Hurst, J. chem. Soc. (London) 1964, 396.

[14] R. C. Dobbie u. H. J. Emeléus, J. chem. Soc. (London) A 1966, 367.

[15] R. C. Dobbie u. H. J. Emeléus, J. chem. Soc. (London) A 1966, 933.

[16] C. W. Tullock, D. D. Coffman u. E. L. Muetterties, J. Amer. chem. Soc. 86, 357 (1964).

silyl)amid]^[8] mit (p→d)π-Bindungsanteilen zwischen Stickstoff und Silicium der mesomere Effekt. Die nach



bei Raumtemperatur in Äther leicht darstellbare Verbindung wurde ¹H-NMR- und schwingungsspektroskopisch untersucht^[8]. Die Schwingungsspektren lassen sich zwanglos interpretieren unter der Annahme eines Molekülmodells der Punktgruppen D_{2h} oder D_{2d} mit linearer Anordnung N–Hg–N und trigonal-planarer Koordination am Stickstoff. Kraftkonstanten-Rechnungen machen Bindungswinkel Si–N–Si zwischen 130 und 140° wahrscheinlich; zugleich ergibt sich ein Betrag der Valenzkraftkonstanten k(Hg–N) zwischen 2.4 und 2.2 mdyn/Å.

2.2. Quecksilber-carbonsäureamide

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen N-substituierten Quecksilberamiden sind die zahlreichen N-mercurierten Carbonsäureamide beständig gegen Solvolyse.

Stellvertretend soll das seit der Jahrhundertwende bekannte Quecksilber-bis(acetamid)^[17] erwähnt werden, dem aufgrund seiner Reaktionen Hg–N-Verknüpfung zugeschrieben wurde^[18]. Im selben Sinne wurde die bei einer knappen IR-spektroskopischen Studie im Bereich zwischen 2.5 und 15 μm gefundene bathochrome Verschiebung der Amid(1–)-Absorption gegenüber freiem Acetamid gedeutet^[19]. Andererseits interpretierte man das Raman-^[20] sowie das IR-Spektrum (4000–400 cm^{–1})^[21] unter der Annahme chelatartig über Stickstoff und Sauerstoff an Quecksilber gebun-

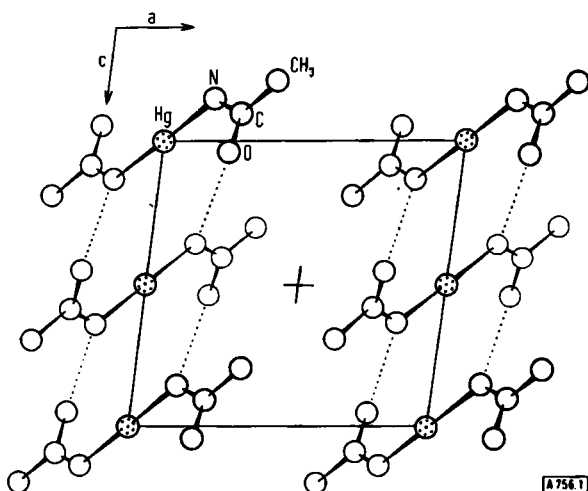


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur von Quecksilber-bis(acetamid) auf die a,c-Ebene. H-Brücken sind punktiert angedeutet [22].

[17] H. Ley u. H. Kissel, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 1358 (1899).

[18] H. Ley u. K. Schaefer, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 1309 (1902).

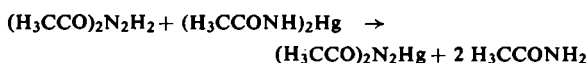
[19] A. Gierer, Z. Naturforsch. 8b, 654 (1953).

[20] L. Kahovec u. K. Knollmüller, Z. physik. Chem. B 51, 49 (1941/42).

[21] W. Kutzelnigg u. R. Mecke, Spectrochim. Acta 18, 549 (1962).

denen Acetamids. Klarheit für den festen Zustand bringt die Röntgenstrukturanalyse^[22]. Danach liegen planare (H₃CCONH)₂Hg-Moleküle (Punktgruppe C_{2h}) mit collinearen Hg–N-Bindungen (d(Hg–N) = 2.06 Å) vor, die über je zwei O···H···N-Brücken zu Bändern verkettet werden (Abb. 1). In der beobachteten Raumgruppe C_{2h}⁵ kommt den Molekülen eindeutig die Lagesymmetrie C_i zu^[23], was Alternativverbot bedingt. Die publizierten Raman- und IR-Spektren zeigen jedoch weitgehende Koinzidenz. Eine gründliche Überprüfung der Schwingungsspektren scheint erforderlich.

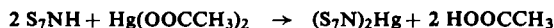
Umsetzung von Quecksilber-bis(acetamid) mit Diacetylhydrazid in Wasser ergibt in einer Transmercurierungsreaktion unlösliches Quecksilber-diacetylhydrazid,



dem aufgrund seiner Eigenschaften, seines IR-Spektrums und der aus Debye-Scherrer-Aufnahmen berechneten Elektronendichteverteilung Polymerkettenstruktur mit den Baugruppen –Hg–N(OCCH₃)–N(OCCH₃)– zugeschrieben wird^[24]. Das bei Reaktion von Quecksilber(II)-acetat mit Bis-(trifluoracet)hydrazid in wässriger Lösung ausfallende, farblose, bis 350 °C beständige Quecksilber-bis(trifluoracet)hydrazid (F₃CCO)₂N₂Hg^[25] wurde zwar nicht daraufhin untersucht, dürfte aber eine analoge Polymerstruktur besitzen.

2.3. Quecksilber-schwefelimide

Über ternäre Quecksilber-Stickstoff-Schwefel-Verbindungen sind einige präparativ ausgerichtete Arbeiten bekannt geworden. In übersichtlicher Weise entsteht bei der Reaktion von Heptaschwefelimid mit Quecksilber(II)-acetat in Methanol bei –18 °C das gelblich-weiße, labile Derivat (S₇N)₂Hg^[26].



Ähnlich setzt sich Tetraschwefeltetraimid (SNH)₄ mit Hg(OOCCH₃)₂ in Pyridin zum gelben, bis 160 °C stabilen Produkt (SN)₂Hg um; bei Abänderung der Reaktionsbedingungen bildet sich gelbgrünes (SN)₈Hg_s, das Hg^{II} und Hg^I enthalten soll^[27].

Das bei der Ammonolyse von Trithiazylchlorid als Zwischenprodukt erwartete Schwefeldiimid S(NH)₂ konnte als grünlich-gelbes Addukt (SN₂)Hg·NH₃ abgefangen werden, welches beim thermischen Abbau

[22] B. Kamenar u. D. Grdenić, Inorg. chim. Acta (Padova) 3, 25 (1969).

[23] R. S. Halford, J. chem. Physics 14, 8 (1946).

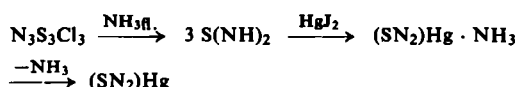
[24] K. Brodersen u. L. Kunkel, Z. anorg. allg. Chem. 298, 34 (1959).

[25] J. A. Young, W. S. Durell u. R. D. Dresdner, J. Amer. chem. Soc. 84, 2105 (1962).

[26] A. Meuwesen u. F. Schloßnagel, Z. anorg. allg. Chem. 271, 226 (1953).

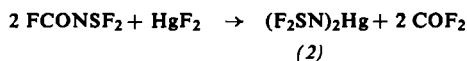
[27] A. Meuwesen u. M. Lösel, Z. anorg. allg. Chem. 271, 217 (1953).

unter Verlust von NH_3 in gelbes, beständiges $(\text{SN}_2)\text{Hg}$ übergeht [28].



An keiner dieser interessanten Verbindungen sind bis heute Strukturuntersuchungen vorgenommen worden.

Die Kristallstruktur des kürzlich aus *N*-Fluorformylimidoschwefeldifluorid und HgF_2 nach



dargestellten [29] Quecksilber-bis(schwefeldifluoridimid (2) hingegen ist bekannt [30]. In den isolierten Molekülen liegen sowohl der $\text{Hg}-\text{N}$ -Bindungsabstand mit 2.05 Å als auch der $\text{N}-\text{Hg}-\text{N}$ -Bindungswinkel mit 178° (praktisch lineare Anordnung) im erwarteten Bereich. Der relativ große $\text{Hg}-\text{N}-\text{S}$ -Winkel (131°) sowie der kurze $\text{N}-\text{S}$ -Abstand (1.44 Å) deuten zusammen mit der hohen $\text{N}-\text{S}$ -Valenzkraftkonstante (9.90 mdyne/Å) auf Verstärkung der $\text{N}-\text{S}$ -Bindung, so daß der mit nur zwei Nachbaratomen direkt verknüpfte Stickstoff schon merklich zur Gesamtbindungsanzahl 4 tendiert. In den bisher untersuchten Reaktionen (Spaltung mit Halogenen) zeigt (2) eine große Ähnlichkeit mit (1). Der Darstellung von (2) analog, tritt bei der Reaktion von *N*-Fluorformylimidoschwefeloxidifluorid FCONSF_2O mit HgF_2 zu *N,N'*-Carbonyl-bis(schwefeloxidifluoridimid) wahrscheinlich als Zwischenprodukt und im festen Rückstand $(\text{F}_2\text{OSN})_2\text{Hg}$ auf [31]. Quecksilber-bis(sulfinylamid) wird aus HgF_2 und Trimethylsilylsulfinylamin erhalten [32].

2.4. Quecksilber-schwefelsäureamide

Eine Reihe von $\text{Hg}-\text{N}$ -Verbindungen ist durch Mercurierung *N*-H-acider azaanaloger Schwefelsäurederivate zugänglich. So konnte aus Amidoschwefelsäureester und Quecksilber(II)-acetat in Methanol/Pyridin Dipyridinium-bis(amidosulfato)mercurat $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2[(\text{O}_3\text{SNH})_2\text{Hg}]$ synthetisiert werden [11], das wie die nahe verwandten Bis(amidobissulfato)mercurate $\text{M}_4\{[(\text{O}_3\text{S})_2\text{N}]_2\text{Hg}\}$ [33] ein niedermolekulares Anion mit Gruppenstruktur enthalten dürfte. Besonderer Erwähnung wert ist das Bis(diamminquecksilber)-bis(amidobissulfato)mercurat, $[(\text{NH}_3)_2\text{Hg}]_2[(\text{O}_3\text{S})_2\text{N}]_2\text{Hg}$, in dem offensichtlich

[28] W. Berg, M. Goehring u. H. Malz, Z. anorg. allg. Chem. 283, 13 (1956).

[29] O. Glemser, R. Mews u. H. W. Roesky, Chem. Ber. 102, 1523 (1969).

[30] B. Krebs, E. Meyer-Hussein, O. Glemser u. R. Mews, Chem. Commun. 1968, 1578.

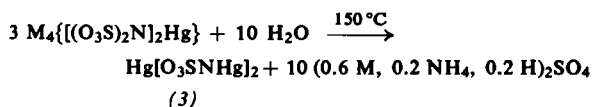
[31] O. Glemser, R. Mews u. S. P. v. Halasz, Inorg. nuclear Chem. Letters 5, 321 (1969).

[32] W. Verbeek u. W. Sundermeyer, Angew. Chem. 81, 330 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 376 (1969).

[33] E. Berglund, Bull. Soc. chim. France 25, 454 (1876); E. Divers u. T. Haga, J. chem. Soc. (London) 69, 977 (1896); 61, 943 (1892).

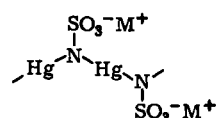
Quecksilber zugleich mit Stickstoff der KZ 3 und 4 verknüpft ist [34].

Nach Untersuchungen von Capestan et al. [34, 35] erfahren Bis(amidobissulfato)mercurate beim thermischen Abbau zwischen $150-250^\circ\text{C}$ in Gegenwart von Wasser Pyrohydrolyse, wobei – unabhängig vom Kation *M*–Quecksilber-(amidobissulfato)mercurat (3) entsteht,

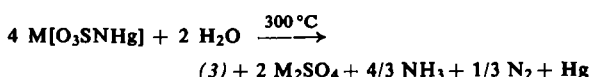


das seinerseits als relativ stabile Verbindung oberhalb 380°C in HgSO_4 , Hg , SO_2 und N_2 zerfällt [36].

Die Mercurierung entsprechender Amidosulfate unter Mitwirkung stärkerer Basen ergibt (Amidosulfato)mercurate $\text{M}[\text{O}_3\text{SNHg}]$ auch mit anderen Kationen [36, 37], denen Polymerkettenstruktur im Anion



zugeschrieben wird [11, 38]. Mit dieser Annahme wurde das IR-Spektrum von $\text{Na}[\text{O}_3\text{SNHg}]$ im Bereich oberhalb von 400 cm^{-1} kurz diskutiert [39]. Die Thermolyse derartiger Salze unter Zutritt von Feuchtigkeit führt wieder zu (3)



– das auch noch aus Quecksilber(II)-oxid und Ammoniumsulfat oberhalb 200°C entsteht [36] –



im Vakuum hingegen treten nach



intermediär Bis(amidobissulfato)mercurate auf [40].

Während die Mercurierung der Amidosulfate einheitlich verläuft, bilden sich bei Umsetzung von Schwefelsäurediamid mit Quecksilberverbindungen in wäßrigem Medium komplexe Gemische, deren Zusammensetzung stark vom Mercurierungsreagens und von den Reaktionsbedingungen abhängt [41]. Dies läßt sich auf

[34] M. Bolte u. M. Capestan, C. R. hebd. Séances Acad. Sci., Sér. C 266, 1366 (1968).

[35] M. Bolte u. M. Capestan, Bull. Soc. chim. France 1966, 3981.

[36] B. Picaud u. M. Capestan, Bull. Soc. chim. France 1966, 3984.

[37] K. A. Hofmann, E. Biesalski u. E. Söderlund, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 1737 (1912).

[38] Ar. Weiss u. E. Michel, Z. Naturforsch. 15b, 679 (1960).

[39] J. Frei u. E. Steger, Z. anorg. allg. Chem. 342, 195 (1966).

[40] B. Picaud u. M. Capestan, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. Sér. C 264, 1118 (1967).

[41] K. Brodersen, L. Stumpp u. G. Krauss, Chem. Ber. 93, 375 (1960).

unvollständige Mercurierung, schwankenden Polymerisationsgrad sowie zwei verschiedene mögliche Baugruppen im Polymerisat, $[-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{Hg}-]$ und $[-\text{NH}-\text{SO}(\text{NH})-\text{O}-\text{Hg}-]$, zurückführen. Überschaubarer ist die Reaktion von $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ mit Hydroxylamidoschwefelsäure zu Oxonium-(hydroxylamidosulfato)mercurat $[\text{H}_3\text{O}][(\text{O}_3\text{SNO})\text{Hg}]$, für das eine aus $[-\text{O}-\text{N}(\text{SO}_3)-\text{Hg}-]$ -Einheiten aufgebaute Kettenstruktur postuliert wird^[41]; das bedeutet, daß Quecksilber nicht mehr nur an Stickstoff, sondern zugleich an Stickstoff und Sauerstoff gebunden ist.

Alternative oder gleichzeitige Bindung von Quecksilber an Stickstoff oder/und Sauerstoff ist für das Quecksilbersalz des trimeren Sulfimids^[42] denkbar. Wenn die im analogen Silbersalz aufgrund einer vorläufigen Röntgenstrukturanalyse vorgefundenen Bindungsverhältnisse^[43] übertragbar sind, sollte die Hg-N-Bindung bevorzugt sein.

In diesem Zusammenhang sei auch das bemerkenswerte Beispiel einer „mercuriotropen“ Umlagerung unter Ausbildung eines tautomeren Gleichgewichts zwischen zwei verschiedenen N-mercurierten Verbindungen erwähnt, über das *Kravcov*^[44] berichtete. Die Ergebnisse einer spektrometrischen Untersuchung der Phenylmercurierung von 2-Phenylsulfonylamino-pyridin in Lösung interpretiert er unter der Annahme eines Gleichgewichts zwischen einer Aminopyridin- und einer Dihydropyridinimin-Form:



wobei zunehmende Polarität des Lösungsmittels die Dihydropyridinimin-Form begünstigt. Die Umlagerung soll über ein Vierring-Chelat ablaufen.

Zum Abschluß dieses Abschnitts weisen wir darauf hin, daß keine Versuche zur Darstellung mercurierter Derivate von Oxosäureamiden anderer Elemente – wie Nitroamin (*N*-Methylnitroamin soll am Sauerstoff mercuriert werden^[17]), Phosphor(v)-säureamiden oder Chlor(vii)-säureamiden – bekannt geworden sind.

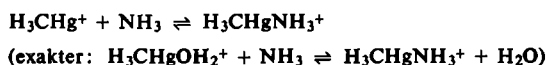
3. Verbindungen mit Stickstoff der Koordinationszahl 4 (Mercurioammonium-Komplexe)

Die bisher besprochenen Verbindungen enthalten, von $(\text{F}_2\text{SN})_2\text{Hg}$, $(\text{F}_2\text{OSN})_2\text{Hg}$ und $(\text{OSN})_2\text{Hg}$ abgesehen, N-Atome der Gesamtkoordinationszahl 3 und Hg-Atome der Koordinationszahl 2 und können daher als zweikernige oder polymere Komplexe des formal ungeladenen Stickstoffs aufgefaßt werden, in denen die Koordinationszentren durch zweizählige Hg-Ligandenatome verknüpft sind. Deutlicher wird der Charak-

ter von Metallokomplexen^[45] im folgenden Kapitel: An formal einfach positiv geladenem Stickstoff der Koordinationszahl 4 lassen sich sukzessiv sämtliche Koordinationsstellen mit Quecksilber besetzen, so daß Mercurioammonium-Komplexe verschiedenen Substitutionsgrades entstehen. Die zweite Bindung des Quecksilberliganden kann die Verbrückung mit einem weiteren Ammoniumstickstoff herstellen, wobei sich di- und polynucleare Mercurioammonium-Komplexe bilden. Die Bildung derartiger Koordinationspolymerer wird verhindert, wenn eine Hg^{II} -Valenz durch einen inerten, koordinativ einzähligen Liganden blockiert wird; dies führt in der Folge zu einkernigen, zweischaligen Mercurioammonium-Komplexen.

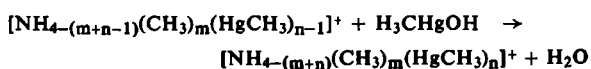
3.1. Einkernige Komplexe

Am einfachsten gelingt die Blockierung der zweiten Valenz von Hg^{II} mit organischen Resten. Organomercurioammonium-Komplexe sind bisher nur sporadisch beschrieben worden^[46–48]. Bei Untersuchungen zur Komplexchemie des Methylquecksilberkations wurde die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion



in wäßriger Lösung gemessen^[49].

Um an einkernigen Modellsubstanzen für die koordinationspolymeren Hg-N-Verbindungen vom Typ $[\text{NH}_{4-n}\text{Hg}_{n/2}]^+\text{X}^-$ – röntgenographisch an Einkristallen und schwingungsspektroskopisch auch an Lösungen – Strukturdaten sammeln zu können, wurden kürzlich systematisch Methylmercurioammonium-Komplexe $[\text{NH}_{4-n}(\text{HgCH}_3)_n]^+$ ^[50] und $[\text{NH}_{4-(m+n)}(\text{CH}_3)_m(\text{HgCH}_3)_n]^+$ ^[51, 52] nach dem Schema



dargestellt und untersucht.

Für die Verbindungsreihe $[\text{NH}_{4-n}(\text{HgCH}_3)_n]^+\text{ClO}_4^-$ und $[\text{ND}_{4-n}(\text{HgCH}_3)_n]^+\text{ClO}_4^-$ ($n = 1-4$) wurde eine vorläufige Normalkoordinatenanalyse unter Vernachlässigung der nicht direkt am Stickstoff gebundenen Atome durchgeführt und deren Ergebnis mit den IR-

[45] G. Bergerhoff, *Angew. Chem.* 76, 697 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 686 (1964).

[46] K. Brodersen, *Chem. Ber.* 90, 2703 (1957).

[47] G. E. Coates u. A. Lauder, *J. chem. Soc. (London)* 1965, 1857.

[48] G. B. Deacon u. J. H. S. Green, *J. chem. Soc. (London)* A 1968, 1'82.

[49] G. Schwarzenbach u. M. Schellenberg, *Helv. chim. Acta* 48, 28 (1965).

[50] D. Breiting u. Nguyen Quy Dao, *J. organometallic Chem.* 15, P21 (1968).

[51] W. Beltelschmidt, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1969.

[52] S. Kauer, Zulassungsarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1969.

[42] G. Heinze u. A. Meuwesen, *Z. anorg. allg. Chem.* 275, 49 (1954).

[43] K. Fischer u. K. R. Andress, *Z. anorg. allg. Chem.* 281, 169 (1955).

[44] D. N. Kravcov, *Doklady Akad. Nauk. SSSR* 162, 581 (1965).

und teilweise mit den Raman-Spektren verglichen^[53]. Ein Ansatz nach dem Allgemeinen-Valenzkraftfeld-Modell mit konstanten Parametern für die Hg–N-Bindung [$d(\text{Hg}-\text{N})$ 2.07 Å, $k(\text{Hg}-\text{N})$ 3.00 mdyn/Å] ergibt Schwingungsfrequenzen, die mit wachsenden n -Werten sowohl für die symmetrischen (nicht entarteten) als auch für die antisymmetrischen (entarteten) Schwingungsrasen zunehmend positive Abweichungen von den beobachteten Frequenzen zeigen. Dieser Gang der Frequenzen kann unter Berücksichtigung der Ergebnisse von ^1H -NMR-Messungen an den Verbindungen $[\text{NH}_{4-n}(\text{HgCH}_3)_n]^+\text{ClO}_4^-$ ^[51] wie folgt interpretiert werden: Mit zunehmendem Substitutionsgrad n stellt sich weitergehende Verteilung der Kationenladung auf die koordinierten stark polarisierbaren Hg-Atome ein. Relativ wird damit die Positivierung eines einzelnen Hg-Atoms mit steigendem n geringer, die Elektronendichte größer. Die Folge ist eine zunehmende Abstoßung der Hg-Atome untereinander. Da eine wesentliche Deformation des tetraedrischen Bindungswinkels am Stickstoff nicht zu erwarten ist, sollte das System in eine Verlängerung der Hg–N-Bindungen ausweichen. Dies bedeutet eine Erniedrigung der Hg–N-Kraftkonstanten und damit der Hg–N-Schwingungsfrequenzen. Zur Prüfung dieser Vorstellungen werden Röntgen-Strukturaufklärungen durchgeführt^[54].

3.2. Mehrkernige Komplexe

Komplexe vom Typ $[(\text{NH}_3)_2\text{Hg}]^{2+}$ werden üblich mit Quecksilber als Zentralatom und Ammoniak als Liganden angesehen (Diamminquecksilber-Komplex). Doch gibt es Argumente für eine Auffassung als zweikernigen, Hg-verbrückten Ammonium- und damit Metallokomplex (μ -Mercurio-diammonium-Komplex). Aus systematischen Gründen soll in diesem Zusammenhang die zweite Auffassung bevorzugt werden.

3.2.1. Verhältnisse in Lösung

Die Bildung von Amminkomplexen der Übergangsmetalle und speziell des Quecksilbers untersuchte Bjerrum^[55]. Für die ersten beiden Stufen der Anlagerung von NH_3 an Hg^{2+} ergeben sich hohe und fast gleich große Komplexbildungskonstanten ($\log \beta_1 = 8.8$; $\log \beta_2 = 8.7$); die Konstanten für die dritte und vierte Stufe, unter sich wieder sehr ähnlich, fallen gegen β_1 und β_2 um rund acht Größenordnungen ab. Damit liegen bei mittleren NH_3 -Konzentrationen und pH-Werten in wäßriger Lösung fast ausschließlich $[(\text{NH}_3)\text{Hg}]^{2+}$ und $[(\text{NH}_3)_2\text{Hg}]^{2+}$ vor; erst bei sehr hohen NH_3 -Konzentrationen sowie pH-Werten gewinnen Tri- und Tetrammin-Komplexe an Bedeutung. Die Bjerrumschen Ergebnisse fanden ihre Bestätigung und Ergänzung in Arbeiten von Wirth und Davidson,

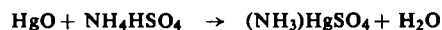
die darüber hinaus eine lineare Beziehung zwischen der ersten Bildungskonstante von Amminquecksilber-Komplexen und der Dissoziationskonstante der protonierten Amine herstellen konnten^[56,57].

3.2.2. Verhältnisse in Festkörpern des Typs $\infty^{-1}[\text{NH}_{4-n}\text{Hg}_{n/2}]^+\text{X}^-$

Am gründlichsten und methodisch am vielfältigsten wurde die Struktur der zweikernigen ($n = 1$) und koordinationspolymeren ($n = 2,3,4$) Mercurioammonium-Komplexe $\infty^{-1}[\text{NH}_{4-n}\text{Hg}_{n/2}]^+\text{X}^-$ als Festkörper untersucht, deren Aufbau grundsätzlich gut verstanden wird, wenn auch einige Detailfragen zu klären bleiben. Diamminkomplexe mit Ammoniak oder einfachen Alkylaminen^[58,59] bilden sich meistens einheitlich bei der Umsetzung eines binären oder quasi-binären Quecksilbersalzes mit dem reinen Amin oder auch in wenig polaren organischen Solventien. Aus wäßriger Lösung können derartige Verbindungen bei gleichzeitiger Einwirkung von Amin und entsprechendem Ammoniumsalz in bestimmter Konzentration gewonnen werden^[11,58–60]. Der Einfluß der Ammoniumsalz-Konzentration ist beim Verdünnen einer auf Gleichgewichtskonzentration eingestellten Ammoniumchlorid-Lösung über Bodenkörper von $(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2$ ersichtlich^[61]:



Verschiedentlich tritt bei der Thermolyse der Diamminkomplexe definiert die Monoamminstufe auf^[58,59], die aber auch auf anderem Wege erreicht werden kann, wie das Beispiel des $(\text{NH}_3)\text{HgSO}_4$ zeigt^[62]:



Während Kristallstrukturen von Monoamminkomplexen noch unbekannt sind, gelten die der Diamminquecksilberhalogenide $(\text{NH}_3)_2\text{HgX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) als gesichert^[1,9,67]: In einem kubisch-primitiven Halogenid-Gitter sind lineare $+\text{H}_3\text{N}-\text{Hg}-\text{NH}_3^+$ -Gruppen längs der Achsen des kubischen Gitters statistisch orientiert so angeordnet, daß in einer Ebene senkrecht zur N–Hg–N-Verbindungsline vier Halogenidionen gleichartig koordiniert werden; Quecksilber erhält damit die effektive Koordinationszahl 6 (Abb. 2). Die gleiche Struktur wird dem $(\text{NH}_3)_2\text{HgJ}_2$ zugeschrieben^[60].

Nach Kenntnis ihrer Struktur wurden die Diamminquecksilberhalogenide vielfach spektroskopisch stu-

[53] Nguyen Quy Dao u. D. Bretinger, Spectrochim. Acta, im Druck.

[54] G. Beringer, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1970.

[55] J. Bjerrum, Chem. Reviews 46, 381 (1950).

[56] T. H. Wirth u. N. Davidson, J. Amer. chem. Soc. 86, 4314 (1964).

[57] T. H. Wirth u. N. Davidson, J. Amer. chem. Soc. 86, 4325 (1964).

[58] M. Neuberger, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1965.

[59] M. Olivier, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1965.

[60] K. R. Manolov, Ž. neorg. Chim. 9, 207 (1964); Chem. Abstr. 60, 8875 d (1964).

[61] K. Brodersen u. G. Rauscher, Chem. Ber. 92, 1152 (1959).

[62] M. Bolte, B. Picard u. M. Capestan, Bull. Soc. chim. France 1967, 2526.

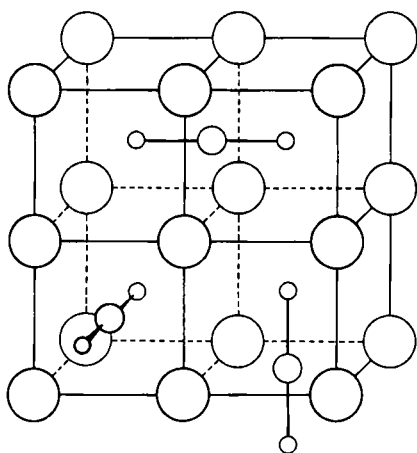
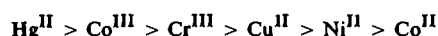


Abb. 2. Ausschnitt aus der Struktur von $[(\text{NH}_3)_2\text{Hg}]\text{X}_2$ mit statistisch orientierten $^+\text{H}_3\text{N}-\text{Hg}-\text{NH}_3^-$ -Gruppen [1, 9, 67].

diert. Ein frühes und wichtiges Ergebnis der Protonen-Breitlinienkernresonanz ist die freie Rotation der koordinierten NH_3 -Liganden um die $\text{Hg}-\text{N}$ -Bindung [5].

Teils unter falschen strukturellen Voraussetzungen [63], teils ohne [6, 64] oder mit Berücksichtigung der Rotation der NH_3 -Liganden [65, 66] wurden IR-Spektren allein, sowie IR- und Raman-Spektren [7] interpretiert und die Zuordnungen in manchen Fällen durch Normalkoordinatenanalysen gestützt. Lagesymmetrieeffekte wurden allerdings in keinem Fall einbezogen. Ein Vergleich der Urey-Bradley-Kraftkonstanten für die Metall-Stickstoff-Bindung in verschiedenen Amminmetall-Komplexen zeigt, daß die $\text{Hg}-\text{N}$ -Bindung mit der höchsten Kraftkonstanten, $k(\text{Hg}-\text{N}) = 2.05 \text{ mdyn/\AA}$, und stärksten Kovalenz die Reihe



anführt [66].

Das schwingungsspektroskopische Verhalten der Diamminquecksilberhalogenide ist damit weitgehend geklärt; ein Rest Unsicherheit ist dadurch bedingt, daß die asymmetrische Valenzschwingung der $\text{N}-\text{Hg}-\text{N}$ -Gruppe nur sehr schwach und manchmal gar nicht in Erscheinung tritt.

Aufgrund IR-spektrometrischer Arbeiten werden für Dihydrazinquecksilberdichlorid den Diamminkomplexen $[(\text{NH}_3)_2\text{Hg}]^{2+}$ analoge kationische Komplexe $[(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Hg}]^{2+}$ und für Monohydrazinquecksilberhalogenide $(\text{N}_2\text{H}_4)\text{HgX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) koordinationspolymere Ketten $(-\text{NH}_2^+-\text{NH}_2^+-\text{Hg}-)$ oder $^1_2[(\text{N}_2\text{H}_4)\text{Hg}_{2/2}]^{2+}$ angenommen [68].

[63] G. M. Barrow, R. H. Krueger u. F. Basolo, J. inorg. nuclear Chem. 2, 340 (1956).

[64] R. J. H. Clark u. C. S. Williams, J. chem. Soc. (London) A 1966, 1425.

[65] E. P. Bertin, I. Nakagawa, S. Mizushima, T. J. Lane u. J. V. Quagliano, J. Amer. chem. Soc. 80, 525 (1958).

[66] I. Nakagawa u. T. Shimanouchi, Spectrochim. Acta 22, 759 (1966).

[67] W. Rüdorff u. K. Brodersen, Z. anorg. allg. Chem. 270, 145 (1952).

[68] K. Brodersen, Z. anorg. allg. Chem. 290, 24 (1957).

Die bei verringerter Ammoniumsalz-Konzentration und erhöhtem pH-Wert aus den Diamminquecksilberdihalogeniden oder direkt sich bildenden „unschmelzbaren Präzipitate“ wurden in Form der Chloride und Bromide gründlich untersucht und als koordinationspolymere Mercurioammoniumhalogenide

$^1_2[\text{NH}_2\text{Hg}_{2/2}]^+\text{X}^-$ erkannt. Das kubische NH_2HgBr ist in seiner Kristallstruktur dem ebenfalls kubischen $(\text{NH}_3)_2\text{HgBr}_2$ sehr ähnlich, wie auch aus der Bildung von Mischkristallen zwischen diesen beiden Verbindungen hervorgeht [4, 67].

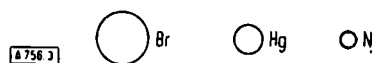
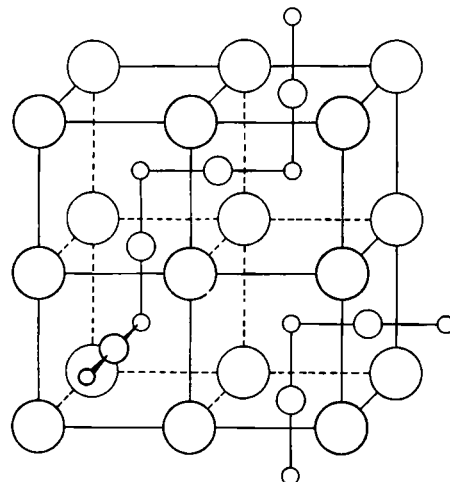
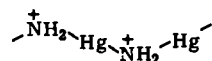


Abb. 3. Ausschnitt aus der Struktur des kubischen $[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Br}$ mit statistisch orientierten $^1_2[\text{NH}_2\text{Hg}_{2/2}]^+$ -Ketten [4, 67].

Durch das wiederum kubisch-primitive Gitter der Bromidionen ziehen sich ohne Vorzugsorientierung am Stickstoff gewinkelte Ketten;



Quecksilber weist darin effektiv oktaedrische Koordination auf (Abb. 3). Durch den Einbau geringer Mengen HgBr_2 in NH_2HgBr wird eine rhombische Mischphase stabilisiert, in der die Ketten parallel zur kristallographischen c-Achse orientiert sind [69, 70]. NH_2HgCl bildet als reine Verbindung eine analoge, orientierte, rhombische Struktur aus [3] (Abb. 4). Den IR-Spektren nach, wurde im kubischen NH_2HgBr ein Bindungswinkel von 90° am Ammoniumstickstoff vermutet [6]. Normalkoordinatenanalysen für die Polymerketten in NH_2HgCl [71] und in NH_2HgBr [72] ergeben, daß beobachtete und berechnete Frequenzen, gegen Abweichung vom tetraedrischen Bindungswinkel wenig empfindlich, gut übereinstimmen. Der aus dem ^1H -NMR-Spektrum von NH_2HgCl für den Abstand der Protonen in der NH_2 -Gruppe abgeleitete

[69] L. Nijssen u. W. N. Lipscomb, Acta crystallogr. 5, 604 (1952).

[70] K. Brodersen u. W. Rüdorff, Z. anorg. allg. Chem. 275, 141 (1954).

[71] S. Mizushima, I. Nakagawa u. D. M. Sweeny, J. chem. Physics 25, 1006 (1956).

[72] I. Nakagawa, R. B. Penland, S. Mizushima, T. J. Lane u. J. V. Quagliano, Spectrochim. Acta 9, 199 (1957).

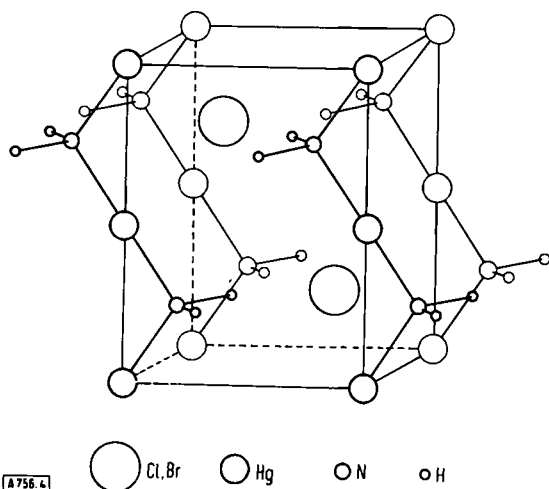


Abb. 4. Struktur von rhombischem $[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{X}$ [69, 70].

Wert spricht jedoch für den Tetraederwinkel^[5]. Eine endgültige Klärung des Problems der Bindungswinkel im kubischen NH_2HgBr bleibt noch abzuwarten.

Erwähnt sei die Existenz eines dem kubischen NH_2HgBr isotypen Mercurio-methylammoniumbromids NHCH_3HgBr ^[73]; die Zuordnung des IR-Spektrums im Bereich $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ konnte über N- und C-deuterte Derivate weitgehend sicher getroffen werden^[74].

Bemerkenswerte strukturelle Verwandtschaft zwischen NH_2HgCl und ebenfalls rhombischem „Quecksilberhydrazinochlorid“ (Dimercuriohydrazinium-dichlorid) $[(\text{N}_2\text{H}_2)\text{Hg}_2]\text{Cl}_2$ konnte röntgenographisch und IR-spektrometrisch aufgezeigt werden^[75,68]. In sehr ähnlich dimensionierten Elementarzellen besetzen Quecksilberatome die gleichen Punktlagen. Während in NH_2HgCl der Zusammenhalt der Ketten längs der b-Achse im wesentlichen durch Wasserstoffbrückenbindungen $\text{H} \cdots \text{Cl} \cdots \text{H}$ bewirkt wird, liegen in $[(\text{N}_2\text{H}_2)\text{Hg}_2]\text{Cl}_2$ in der gleichen Gitterrichtung kovalente N–N-Bindungen vor; dies führt zum Aufbau gewellter ${}^2[(\text{N}_2\text{H}_2)\text{Hg}_{4/2}]^{2+}$ -Schichten parallel zur b,c-Ebene.

Damit ergibt sich ein Konnex zur Schichtstruktur des hexagonalen „Quecksilberimidobromids“ (Trimercuriodiammonium-tribromomercurat-bromid) $\text{NH}\text{Hg}_2\text{Br}_2$, das nach Aussagen der Röntgenstrukturanalyse^[76,77] besser als ${}^2[(\text{NH})_2\text{Hg}_3]^{2+}\text{Br}^-$, HgBr_3^- sowie mit Berücksichtigung der Koordinationsverhältnisse im Kation als ${}^2[(\text{NH})\text{Hg}_{3/2}]^+ 0.5\text{Br}^-$, 0.5HgBr_3^- zu formulieren ist. Auffällig ist das Auftreten zweier strukturell verschiedener Arten von Hg-Atomen. Quecksilber im Kationenschichtverband baut sich ein erheblich verzerrtes, effektiv oktaedrisches Koordinationspolyeder auf; senkrecht zu den Schichten und längs der c-Achse ziehen sich durch das Gitter linear-polymere ${}^2[\text{HgBr}_3\text{Br}_{2/2}]^{2-}$ -Ketten mit effektiv

trigonal-bipyramidal koordiniertem Quecksilber (Abb. 5).

Von der Zusammensetzung her analoge Verbindungen wie $\text{NH}\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ oder $(\text{NR})\text{Hg}_2\text{X}_2$ wurden von Meuwesen und Weiss^[78] synthetisiert; die Strukturen bedürfen noch der Klärung. In Wasser oder organischen Lösungsmitteln unlöslich, geben sie als Bodenkörper reversibel HgX_2 in das Lösungsmittel ab, wobei im Grenzfall die Zusammensetzung $[(\text{NR})_2\text{Hg}_3]\text{X}_2$ erreicht wird. Auf direktem Wege ist $[(\text{NR})_2\text{Hg}_3]\text{X}_2$ durch Reaktion von Aminen und Quecksilberhalogeniden in alkalischem Medium bei erhöhter Temperatur zugänglich^[58]. Studien zum Aufbau dieser polymeren Körper erscheinen wünschenswert. Einen Anfang bedeutet die zweifelsfreie Zuordnung der IR-Spektren von $[(\text{NCH}_3)_2\text{Hg}_3]\text{Br}_2$ und seines Deuteriumanalogen^[74].

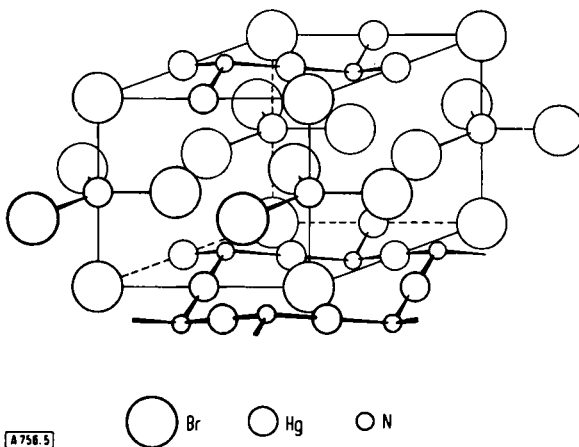


Abb. 5. Elementarzelle des „Quecksilberimidobromids“ $\text{NH}\text{Hg}_2\text{Br}_2$ mit vervollständigter Masche des ${}^2[(\text{NH})\text{Hg}_{3/2}]^{2+}$ -Netzes [76, 77].

Vollständige Substitution der H-Atome des Ammoniumions durch Hg führt zu Abkömmlingen der Millonschen Base, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Allen derartigen Verbindungen ist ein weiträumiges, dreidimensional koordinationspolymere, kationisches Gerüst ${}^3[\text{NHg}_{4/2}]^+$ gemeinsam. Die relative Anordnung der über Ecken verknüpften NHg_4 -Tetraeder wird durch die Fähigkeit der Anionen beeinflusst, sich an die Hg-Atome des Gerüsts zu koordinieren; die Symmetrie des Raumnetz-Kations ist somit vom Anion abhängig. Nach den bisherigen Befunden zu urteilen, veranlassen Oxoanionen mit geringer Koordinationstendenz wie Nitrat und Chlorat(vII)^[79,80] überwiegend die Ausbildung kubischer Modifikationen, in deren Gitterhohlräume ohne Strukturänderung reversibel Wasser eingelagert werden kann. Beim kubischen $[\text{NHg}_2]\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ allerdings geht die thermische Dehydratisierung mit dem Übergang in eine tetragonale Modifikation einher^[80]. Die Existenz einer kubischen Form des Dihydrates der Millonschen Base $[\text{NHg}_2]\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[2] ist zweifelhaft^[11]. Auch die in den Gitterkanälen eingelagerten Oxoanionen können,

[73] G. Patzak, Zulassungsarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1967.

[74] D. Breiting, noch unveröffentlicht.

[75] K. Brodersen, Z. anorg. allg. Chem. 285, 5 (1956).

[76] K. Brodersen u. W. Rüdorff, Z. Naturforsch. 9b, 164 (1955).

[77] K. Brodersen, Acta crystallogr. 8, 723 (1955).

[78] A. Meuwesen u. G. Weiss, Angew. Chem. 67, 617 (1955); Z. anorg. allg. Chem. 289, 5 (1957).

[79] S. D. Arora, W. N. Lipscomb u. M. C. Sneed, J. Amer. chem. Soc. 73, 1015 (1951).

[80] E. Hayek u. P. Inama, Mh. Chem. 96, 1454 (1965).

teilweise reversibel, ausgetauscht werden, speziell gegen Halogenidionen. Dabei bleibt zwar die kubische Struktur erhalten, es treten aber offensichtlich Gitterstörungen auf^[9, 79]; bei Wärmeeinwirkung wandeln sich diese gestörten kubischen Formen in dichtere, stabilere hexagonale Modifikationen um^[11], die unter geeigneten Bedingungen auch direkt entstehen. Röntgenstrukturanalysen der hexagonalen Modifikationen^[81, 82] zeigen, daß die Hg-Atome effektiv verzerrt oktaedrische Koordination erreichen. Anscheinend spielt das hohe Koordinationsvermögen der Anionen Cl⁻, Br⁻, J⁻, OH⁻ eine wichtige Rolle beim Aufbau des hexagonalen Gitters.

Seine Vorstellungen zur Bildung und zum Abbau der Millonschen Base formulierte Weber in mehreren Publikationen^[83].

3.2.3. Vergleich mit Silicatstrukturen

Die strukturelle Verwandtschaft der Millon-Salze mit den Siliciumdioxid-Modifikationen β -Cristobalit (kubisch)^[79] (vgl. Abb. 6) und β -Tridymit (hexagonal)^[81] (vgl. Abb. 7) ist rasch erkannt worden. Die beiden Möglichkeiten zur relativen Orientierung zweier mit-

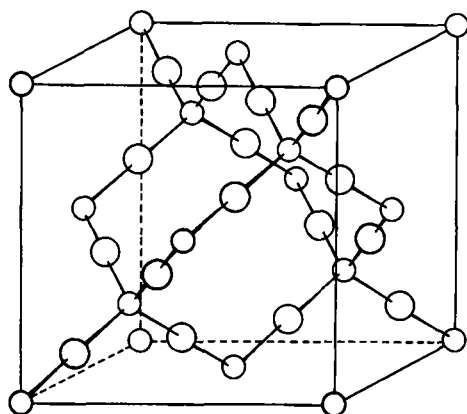


Abb. 6. Gerüststruktur des Kations der kubischen Millon-Salze ${}^3[\text{NH}_4\text{Hg}_2]^+\text{X}^-$ [79].

einander verknüpfter NHg_4 -Tetraeder im ${}^3[\text{NHg}_4/2]^+$ -Gerüst sind im Prinzip auch bei der Verkettung der SiO_4 -Gruppen im ${}^3[\text{SiO}_4/2]$ -Raumnetz realisiert.

Gegenüber den Derivaten der Millonschen Base mit collinearen Bindungen am Quecksilber sind die Mög-

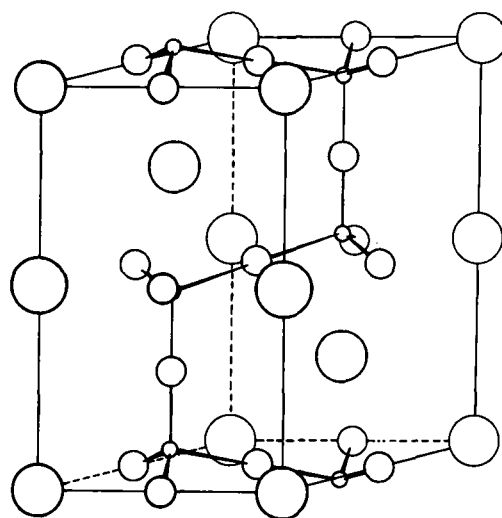


Abb. 7. Elementarzelle der hexagonalen Millon-Salze [81].

lichkeiten zur Anordnung der SiO_4 -Tetraeder wegen des Bindungswinkels von 130 bis 140° am Sauerstoff^[84] vielfältiger (Quarzmodifikationen). Ob coesit-ähnliche Hochdruckmodifikationen^[85] bei Millon-Salzen existieren können, müßte geprüft werden. Da im Gegensatz zu Silicium die Koordinationszahl des Stickstoffs nicht >4 werden kann, sind Stishovit-Analoga nicht zu erwarten.

Der Vergleich der Strukturen von Mercurioammonium-Salzen und Silicaten läßt sich noch erweitern. Die Zusammenhänge werden deutlich bei Gegenüberstellung der allgemeinen Koordinationsformeln für Mercurioammonium-Ionen ${}^{n-1}[\text{NH}_4\text{Hg}_n/2]^+$ und für Silicat-Ionen ${}^{n-1}[\text{SiO}_4\text{--}n\text{O}_n/2]^{(4-n)-}$, wobei Quecksilber und koordinativ zweizähliger Sauerstoff, Wasserstoff und koordinativ einzähliger Sauerstoff sich entsprechen.

Während für $n = 4$, wie schon besprochen, Millon-Salze und Siliciumdioxid-Modifikationen mit Dimensionszahl 3 (Tektosilicate) einander zugeordnet sind, können weiterhin Parallelen gezogen werden zwischen der Schichtstruktur des Polymerkations in NHHg_2Br_2 und zweidimensionalen Phyllosilicaten, der Kettenstruktur in NH_2HgX und eindimensionalen Inosilicaten und endlich zwischen der Gruppenstruktur von $(\text{NH}_3)_2\text{HgX}_2$ und nulldimensionalen Sorosilicaten.

Tabelle 1. Struktureinheiten von Mercurioammonium- und Silicat-Ionen.

n	4	3	2	1
${}^{n-1}[\text{NH}_4\text{--}n\text{Hg}_n/2]^+$	${}^3[\text{NHg}_4/2]^+$	${}^2[\text{NHHg}_3/2]^+$	${}^1[\text{NH}_2\text{Hg}_2/2]^+$	${}^0[\text{NH}_3\text{Hg}_1/2]^+$
${}^{n-1}[\text{SiO}_4\text{--}n\text{O}_n/2]^{(4-n)-}$	${}^3[\text{SiO}_4/2]^-$	${}^2[\text{SiOO}_3/2]^-$	${}^1[\text{SiO}_2\text{O}_2/2]^{2-}$	${}^0[\text{SiO}_3\text{O}_1/2]^{3-}$
Silicattyp	Tekto-	Phyllo-	Ino-	Soro-

[81] W. Rüdorff u. K. Brodersen, Angew. Chem. 64, 617 (1952); Z. anorg. allg. Chem. 274, 323 (1953).

[82] L. Nijssen u. W. N. Lipscomb, Acta crystallogr. 7, 103 (1954).

[83] R. Weber, Z. anorg. allg. Chem. 338, 100 (1965), s. dort frühere Veröffentlichungen.

Unterschiede zwischen Mercurioammonium- und Silicat-Strukturen sind dadurch bedingt, daß bei den Hg-N-Verbindungen für $n \leq 3$ die Anionen gegebe-

[84] W. Noll, Fortschr. Mineralog. 34, 63 (1956).

[85] D. Stöffler u. J. Arndt, Naturwissenschaften 56, 100 (1969).

nenfalls N–H ··· X–Brücken ausbilden, und sich im übrigen an die Brücken-Hg-Atome koordinieren. An Silicaten wird eine ausgeprägte Koordination der Kationen M an terminale O-Atome beobachtet, die abhängig vom Ionenpotential des Kations die Stärke der Bindung Si–O(–M), aber auch Bindungsparameter der SiO(–Si)-Gruppe und damit die Struktur verändert^[86]. In Schichtsilicaten hat solche Koordination eine kationenabhängige Infrastruktur (Schichtfaltung) zur Folge^[87]. Derartige Koordinationseffekte sind zweifellos bei Hg–N-Verbindungen strukturbestimmend, bedürfen aber noch der systematischen Klärung.

4. Vergleich der Parameter für die Bindungen Hg–C, Hg–N und Hg–O

Das Bindungssystem zwischen Quecksilber und Heteroatomen wird beeinflusst durch die Positivierung des Hg-Atoms, die wiederum von der Elektronegativität und der Ladung des Bindungspartners abhängt. Bei starker Positivierung des Hg-Atoms (formal behandelt als Hg²⁺) ist unter relativ geringem Energieaufwand (5.3 eV) ein Übergang zwischen den Elektronenkonfigurationen 5d¹⁰ und 5d⁹6s¹ mit nachfolgender Hybridisierung d₂2s möglich^[88], was die Ausbildung zweier starker Bindungen längs der z-Achse erklärt; in der xy-Ebene können, nur durch Elektrostatik und Geometrie begrenzt, weitere Liganden schwächer koordiniert werden. Liegt nur wenig positiviertes Hg vor (formal behandelt als Hg⁺ der Konfiguration 5d¹⁰6s¹), so erfordert der Übergang 5d¹⁰6s¹ → 5d¹⁰6p¹ vergleichsweise viel Energie (≈6 eV). Die günstigste Ökonomie resultiert bei Ausbildung eines linearen sp-Hybridsystems unter Verwendung nur eines energetisch höher liegenden p-Zustandes^[89]. Wegen schwacher Positivierung des Hg-Atoms ist eine nur noch geringe oder gar keine Koordinationstendenz in einer Ebene senkrecht zur Richtung des sp-Hybrids zu beobachten.

Eine Vorstellung vom Einfluß sich ändernder Elektronegativität der Bindungspartner vermitteln die durch Mikrowellen-Spektrometrie bestimmten Hg–C-Bindungslängen in den Methylquecksilberhalogeniden H₃C–Hg–X (Tabelle 2).

Im Widerspruch dazu wird unabhängig vom Hybridisierungszustand des Kohlenstoffs (mit dem sich die Elektronegativität ändern sollte) bei Dimethylqueck-

silber (d(Hg–C) 2.094 Å^[92]) und Diphenylquecksilber (d(Hg–C) 2.092 Å^[93]) gleiche Hg–C-Bindungslänge gefunden.

Schließlich muß der Einfluß der an positiviertes Hg über die charakteristische Koordinationszahl 2 hinaus angelagerten Liganden Berücksichtigung finden.

Vor diesem Hintergrund soll der immer problematische Vergleich von Parametern für die Hg–C-, Hg–N- und Hg–O-Bindung gesehen werden.

Am einfachsten erscheint eine vergleichende Betrachtung der isosteren Gruppen H₃C–Hg–CH₃,

H₃N⁺–Hg–NH₃⁺, H₂O⁺–Hg–OH₂⁺ mit den Bindungslängen d(Hg–C) = 2.094 Å^[92] und d(Hg–N) = 2.05 (X = Cl)^[7,66] oder 2.11 Å (X = Br)^[67] (Koordinationsseffekt); in HgSO₄ · H₂O (stark verzerrte oktaedrische Sauerstoff-Koordination) beträgt d(Hg–OH₂⁺)

2.24 Å^[94]. Für einen Diaquo-Komplex sind keine Strukturdaten verfügbar.

Obwohl aufgrund gleichzeitiger Änderung von Formalladung und Hybridisierungszustand (sp³ → sp²) am Stickstoff und der effektiven Koordinationszahl am Quecksilber ein Vergleich besonders fragwürdig ist, seien die Hg–N-Abstände von (NH₃)₂HgCl₂ (2.05 Å) und (H₃CCONH)₂Hg (2.06 Å)^[22] gegenübergestellt. Ohne den Beitrag jeder einzelnen Änderung zu kennen, kann doch festgestellt werden, daß die Änderungen insgesamt sich etwa kompensieren. Bessere Vergleichsmöglichkeiten sollten wegen geringer Positivierung am Hg-Atom in der Reihe H₃C–Hg–CH₃, H₃C–Hg–NH₃⁺, H₃C–Hg–OH₂⁺ gegeben sein. Während die Normalkoordinatenanalyse für H₃C–Hg–NH₃⁺ mit d(Hg–N) = 2.07 Å und k(Hg–N) = 3.00 mdyn/Å im allgemeinen Valenzkraftfeld gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung ergibt^[53],

wurden zwar die Hg–OH₂⁺-Valenzschwingung im Raman-Spektrum beobachtet, Hg–O-Bindungsparameter aber noch nicht berechnet^[95].

Strukturdaten geminal dimercurierter Kohlenstoffverbindungen sind nicht bekannt, wohl aber von entsprechenden Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen. So beträgt für die polymeren Kationen ¹/_∞[NH₂Hg_{2/2}]⁺ in NH₂HgCl d(Hg–N) 2.05 Å^[3] und ¹/_∞[OHHg_{2/2}]⁺ in OHHgXO₃ (besser: Hg(XO₃)₂ · HgO · H₂O; X = Cl, Br) d(Hg–O) 2.29 und 2.32 Å^[96]. In beiden Modifikationen des Quecksilber(II)-oxids wird d(Hg–O) = 2.03 Å gefunden^[97,98]. Die Schwächung der Hg–O-Bindung durch Protonierung des Oxid-Sauerstoffs zum Oxonium-Sauerstoff läßt sich ebenso am Paar

Tabelle 2. Hg–C-Bindungsabstände in Methylquecksilberhalogeniden.

X	Cl	Br	I
d(Hg–C) (Å)	2.061	2.074	2.087
Lit.	[90]	[90]	[91]

[86] W. Noll, Angew. Chem. 75, 123 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 73 (1963).

[87] F. Liebau, Acta crystallogr. B 24, 690 (1968).

[88] L. E. Orgel, J. chem. Soc. 1958, 4186; J. D. Dunitz u. L. E. Orgel, Advances Inorg. Chem. Radiochem. 2, 34 (1960).

[89] R. S. Nyholm, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 273.

[90] W. Gordy u. J. Sheridan, J. chem. Physics 22, 92 (1954).

[91] C. Feige u. H. Hartmann, Z. Naturforsch. 22a, 1286 (1967).

[92] S. Rao, B. P. Stoicheff u. R. Turner, Canad. J. Physics 38, 1516 (1960).

[93] L. V. Vilkov, M. G. Anaškin u. G. I. Mamaeva, Ž. strukturnoj Chim. 9, 372 (1968); J. struct. Chemistry (engl.) 9, 310 (1968).

[94] L. K. Templeton, D. H. Templeton u. A. Zalkin, Acta crystallogr. 17, 933 (1964).

[95] J. H. R. Clarke u. L. A. Woodward, Trans. Faraday Soc. 62, 3022 (1966).

[96] Al. Weiss, S. Lyng u. Ar. Weiss, Z. Naturforsch. 15b, 678 (1960).

[97] K. Aurivillius, Acta chem. scand. 10, 852 (1956).

[98] K. Aurivillius u. I. B. Carlsson, Acta chem. scand. 12, 1297 (1958).

$\text{O}(\text{HgCH}_3)_2$ ($\nu_s(\text{Hg}-\text{O}-\text{Hg}) = 487 \text{ cm}^{-1}$) und $[\text{OH}(\text{HgCH}_3)_2]^+$ ($\nu_s(\text{Hg}-\text{O}-\text{Hg}) = 415 \text{ cm}^{-1}$)^[95] demonstrieren.

Trimercurio-onium-Gruppen liegen in $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Br}_2$ und $\text{O}_2\text{Hg}_3\text{SO}_4$ ($\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$) vor. Für die Stickstoffverbindung wurde aus IR-Daten mit einem einfachen mechanischen Modell $d(\text{Hg}-\text{N}) = 2.26 \text{ \AA}$ abgeleitet^[11] – ein Wert, der relativ hoch erscheint. Abstände $d(\text{Hg}-\text{O}) = 2.03 \text{ \AA}$ wurden für das Kation $[\text{OHg}_3/2]^+$ röntgenographisch bestimmt^[99]. Tris(chloromercurio)-oxoniumchlorid $[\text{O}(\text{HgCl})_3]^+\text{Cl}^-$ kommen aufgrund seiner Neutronen-^[100] und Röntgen-Beugung^[101] die $\text{Hg}-\text{O}$ -Bindungsparameter $d(\text{Hg}-\text{O}) = 2.04$ bzw. 2.06 \AA , $\angle \text{Hg}-\text{O}-\text{Hg} = 118.9$ bzw. 117.9° zu.

Die Schwingungsspektren des im Gegensatz zu $[\text{O}(\text{HgCl})_3]^+$ offenbar planaren Ions $[\text{O}(\text{HgCH}_3)_3]^+$ ^[102] wurden noch nicht quantitativ ausgewertet. Bemerkenswert im Hinblick auf die Stärke der $\text{Hg}-\text{O}$ - und $\text{Hg}-\text{N}$ -Bindung ist die Beobachtung, daß die totalsymmetrischen Valenzschwingungen für die $[\text{O}(\text{HgCH}_3)_3]^+$ - und $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ -Gruppierung im Raman-Spektrum mit nur wenig verschiedenen Frequenzen (132 bzw. 141 cm^{-1} ^[53]) erscheinen.

Abschließend sollen noch die „Mercarbide“ der idealisierten Bruttozusammensetzung $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_2\text{X}_2$ erwähnt werden, die als anscheinend dreidimensionale Polymere eine gewisse Ähnlichkeit mit Millon-Salzen zeigen^[103]. Für die kubische Form der Millon-Base und ihrer Salze wird anionenunabhängig $d(\text{Hg}-\text{N}) = 2.07 \text{ \AA}$ angegeben^[79]; an den hexagonalen Formen hingegen wurde, abhängig vom Koordinationsvermögen der Anionen, $d(\text{Hg}-\text{N})$ zwischen 2.04 (Dihydrat der Base) und 2.09 \AA (Millon-Jodid) gefunden^[11,81]. Insgesamt ergeben sich die Bereiche der Bindungslängen $d(\text{Hg}-\text{X})$ zu

$d(\text{Hg}-\text{C}): 2.06 - 2.10 \text{ \AA}$

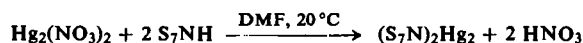
$d(\text{Hg}-\text{N}): 2.05 - 2.11 (2.26) \text{ \AA}$

$d(\text{Hg}-\text{O}): 2.03 - 2.32 \text{ \AA}$

5. Zur Existenz von Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen

Die vermeintliche Bildung von Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen bei der Umsetzung von Hg^{I} -Salzen mit Ammoniak oder Aminen höherer Basizität konnte endgültig widerlegt werden^[9,79,104, vgl. 105]. Unter Disproportionierung erhält man so Quecksilber und die Quecksilber(II)-Stickstoff-Verbindungen, die auch aus den entsprechenden Hg^{II} -Salzen hervorgehen. Amine geringer Basizität können jedoch durchaus Hg^{I} -

N-Komplexe bilden, wie sich am System $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Anilin}$ zeigen ließ. Die potentiometrisch und spektrometrisch bestimmte Bildungskonstante für den Komplex $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Hg}_2]^{2+}$ ($\beta = 5.1 \cdot 10^3 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$) ist um fast eine Größenordnung kleiner als die des Hg^{II} -Komplexes $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Hg}]^{2+}$ ($\beta = 4.0 \cdot 10^4 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$). Es wurde die Vermutung laut, daß der Unterschied zwischen $\beta_{\text{Hg}^{\text{II}}}$ und $\beta_{\text{Hg}^{\text{I}}}$ mit zunehmender Basizität des Amins größer werde, was die Disproportionierung von Hg^{I} sowie die Bildung der Hg^{II} -N-Verbindungen bei höheren Basizitäten plausibel machte, aber auch die Existenz stabiler Hg^{I} -N-Verbindungen bei niedriger Aminbasizität erwarten ließe. Neben den in Lösung nachgewiesenen^[56] und als $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2]$ isolierten^[106] Anilinkomplexen, bestätigen einige andere Hg^{I} -N-Verbindungen diese Erwartung. Nachdem in den bei der Reaktion von Quecksilber(II)-acetat mit NH-acidem Tetraschwefeltetraimid erhaltenen Produkten Hg^{I} -N-Verbindungen wahrscheinlich gemacht worden waren^[27], gelang es wenig später, relativ stabile Quecksilber(I)-Derivate von $(\text{SNH})_4$ und S_7NH , nämlich $[(\text{SN})\text{Hg}]_x$ gelb, und $(\text{S}_7\text{N})_2\text{Hg}_2$, hellgelb, zu erhalten^[107], z. B.:



Mit dem ebenfalls NH-aciden Diacethydrazid entsteht analog in schwach saurer wäßriger Lösung orangefarbenes $(\text{H}_3\text{CCO})_2\text{N}_2\text{Hg}_2$, dessen Eigenschaften und dessen aus einer berechneten radialen Elektronendichteverteilung abgeleiteter $\text{Hg}-\text{Hg}$ -Abstand von 2.9 \AA das Vorliegen einer Hg^{I} -N-Verbindung gesichert erscheinen lassen^[108]. Allerdings gelang es zunächst nicht, im Raman-Spektrum dieser Verbindung die $\text{Hg}-\text{Hg}$ -Schwingung nachzuweisen, die bei anderen Hg^{I} -Derivaten mit hoher Intensität auftritt^[109].

Zum Verständnis der Problematik von Hg^{I} -N-Verbindungen ist jedoch noch viel präparative und strukturelle Arbeit erforderlich. Inzwischen sind Hg^{I} -Derivate von Bis(fluorsulfonyl)amin, N,N'-Bis(fluorsulfonyl)harnstoff und Fluorsulfonylcarbamaten synthetisiert^[110] und zusammen mit dem Derivat von Diacethydrazid schwingungsspektrometrisch untersucht worden. In allen Fällen verursachen die $\text{Hg}-\text{Hg}$ -Schwingungen intensive Raman-Linien. Aus den beobachteten Frequenzen werden nach einer geeigneten Badger-Formel (vgl. ^[109]) $\text{Hg}-\text{Hg}$ -Abstände von $2.44-2.47 \text{ \AA}$ berechnet^[111].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Eingegangen am 16. Juni 1969 [A 756]

[99] G. Nagorsen, S. Lyng, *Al. Weiss u. Ar. Weiss*, *Angew. Chem.* 74, 119 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 115 (1962).

[100] K. Aurivillius, *Ark. Kemi* 22, 517 (1964).

[101] K. Aurivillius, *Ark. Kemi* 22, 537 (1964).

[102] J. H. R. Clarke u. L. A. Woodward, *Spectrochim. Acta A* 23, 2077 (1967).

[103] *Ar. Weiss u. Al. Weiss*, *Z. anorg. allg. Chem.* 282, 324 (1955).

[104] L. Nijssen u. W. N. Lipscomb, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 2113 (1952); s. dort zit. Lit.

[105] R. A. Potts u. A. L. Allred, *Inorg. Chem.* 5, 1066 (1966).

[106] M. S. Barvinok, I. S. Buchareva u. Ju. S. Varšavskij, *Ž. neorg. Chim.* 10, 2293 (1965).

[107] M. Goehring u. G. Zirker, *Z. anorg. allg. Chem.* 285, 70 (1956).

[108] K. Brodersen u. L. Kunkel, *Chem. Ber.* 91, 2698 (1958).

[109] H. Stammreich u. T. Teixeira Sans, *J. molecular Structure (Amsterdam)* 1, 55 (1967/68).

[110] J. Limmer, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1969.

[111] D. Breiter, K. Brodersen u. J. Limmer, *Chem. Ber.*, im Druck.