

von 0.1 n NaOH verhindert, wobei es möglich war, den p_{H} -Wert innerhalb von ± 0.1 konstant zu halten. Die Menge des entwickelten Sauerstoffes wurde in regelmäßigen Abständen auf 0.1 ccm genau abgelesen und auf trockenes Gas unter Normalbedingungen umgerechnet.

KLAUS BRODERSEN

DIE KONSTITUTION DER AMIDOQUECKSILBERSULFONSÄURE

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen, Anorganische Abteilung
(Eingegangen am 29. August 1957)

Die Amidoquecksilbersulfonsäure, $\text{H}_2\text{N}-\text{Hg}-\text{SO}_3\text{H}$, liegt nach infrarotspektroskopischen Untersuchungen im festen Zustand als inneres Salz vor: $^{\oplus}\text{H}_3\text{N}-\text{Hg}-\text{SO}_3^{\ominus}$. — Die Darstellung der Monoammoniakate der Methylquecksilber(II)-halogenide, deren Infrarotspektren aufgenommen wurden, wird beschrieben. Die IR-Spektren der Kalium- und Natriumsalze der Quecksilber(II)-disulfonsäure werden mitgeteilt.

Die Darstellung der Amidoquecksilbersulfonsäure ist von O. RUFF¹⁾, der die Verbindung auch als Quecksilber-Ammoniak-Sulfit bezeichnet hat, vor längerer Zeit angegeben worden: Man leitet in eine wäßrige Quecksilber(II)-chloridlösung, die mit Ammoniak im Überschuß versetzt wurde, Schwefeldioxyd ein, bis eine klare Lösung entstanden ist, und engt die Lösung im Vakuum etwas ein. Bei dieser Art der Herstellung fällt die Verbindung in Form von monoklinen Nadeln an.

Im Zusammenhang mit den Konstitutionsbestimmungen an Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen²⁾ ist die Frage nach der Struktur der Amidoquecksilbersulfonsäure von Interesse.

Die Untersuchungen an Hg-N-Verbindungen haben gezeigt, daß bei allen durch Füllung von Quecksilber(II)-Salzlösungen mit Ammoniak darstellbaren Hg-N-Verbindungen vierbindige Stickstoffatome, die durch kovalente Bindungen mit den Quecksilber- bzw. Wasserstoff-Atomen verknüpft sind, neben Anionen vorliegen. Ein dreibindiges Stickstoffatom kann nur dann eine homöopolare Bindung zum Quecksilberatom ausbilden, wenn es einen Substituenten trägt, der eine NH-Acidität hervorruft, z. B. beim Quecksilber(II)-diacetamid, $\text{CH}_3\text{CONH}-\text{Hg}-\text{NHCOCH}_3$. Ein Quecksilber(II)-diamid, $\text{H}_2\text{N}-\text{Hg}-\text{NH}_2$, konnte trotz zahlreicher Versuche nicht dargestellt werden und scheint nicht zu existieren. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Amidoquecksilbersulfonsäure, wie schon RUFF angenommen hat, ein inneres Salz ist, das vierbindigen Stickstoff enthält. Auch die Amidosulfonsäure, $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_3\text{H}$, liegt nach neueren Untersuchungen^{3, 4)} sowohl in wäßriger Lösung als auch im festen Zustand als $^{\oplus}\text{H}_3\text{N}-\text{SO}_3^{\ominus}$ vor.

1) O. RUFF und E. KRÖHNERT, Z. anorg. allg. Chem. **114**, 203 [1920].

2) K. BRODERSEN, Habilitationsschrift Tübingen 1957 (dort weitere Literaturhinweise).

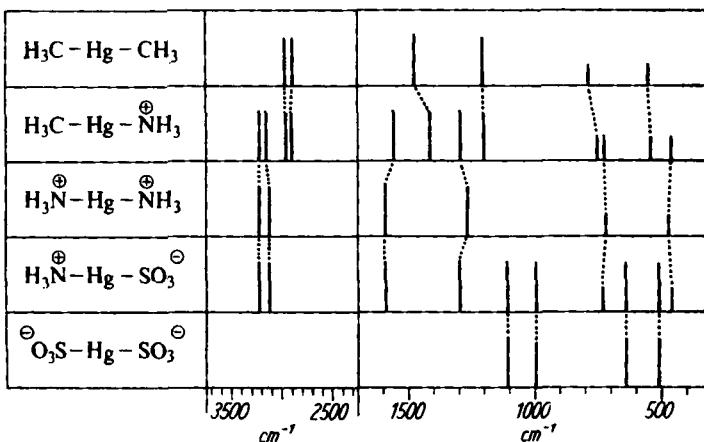
3) A. M. VUAGNAT und E. L. WAGNER, J. chem. Physics **26**, 77 [1957].

4) H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck) [1957].

IR-Spektren von Quecksilberverbindungen (Wellenzahlen in cm^{-1})

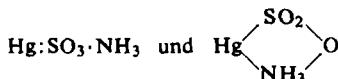
$\text{H}_3\text{C}-\text{Hg}-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{Hg}-\overset{\oplus}{\text{NH}_3}\text{Cl}^{\ominus}$	$\text{Cl}^{\ominus}[\text{H}_3\text{N}-\text{Hg}-\overset{\oplus}{\text{NH}_3}\text{Cl}^{\ominus}]$	$\text{H}_3\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{Hg}-\text{SO}_3^{\ominus}$	$\text{Na}^{\oplus}[\overset{\ominus}{\text{O}_3\text{S}-\text{Hg}-\text{SO}_3^{\ominus}]\text{Na}^{\oplus}$
$\nu_{\text{as}}\text{-CH}_3$	$\nu_{\text{as}}\text{-NH}_3$	$\nu_{\text{as}}\text{-NH}_3$	$\nu_{\text{as}}\text{-NH}_3$	$\nu_{\text{as}}\text{-NH}_3$
—	3225	3228	3224	—
—	3165	3118	3120	—
2970	$\nu_{\text{as}}\text{-CH}_3$	$\nu_{\text{as}}\text{-CH}_3$	$\nu_{\text{as}}\text{-NH}_3$	—
2880	$\nu_{\text{s}}\text{-CH}_3$	2895	—	—
—	—	—	—	—
1475	$\delta_{\text{as}}\text{-CH}_3$	1412	1590	1590
—	—	1295	$\delta_{\text{s}}\text{-NH}_3$	$\delta_{\text{as}}\text{-NH}_3$
1205	$\delta_{\text{s}}\text{-CH}_3$	1200	1266	1299
—	—	—	—	—
—	—	—	—	1109
—	—	—	—	997
788	p-CH_3	752	p-CH_3	$\nu_{\text{s}}\text{-SO}_3$
—	—	728	p-NH_3	996
—	—	—	—	$\nu_{\text{s}}\text{-SO}_3$
550	$\nu\text{-Hg-C}$	541	$\nu\text{-Hg-C}$	640
—	—	—	—	$\delta_{\text{as}}\text{-SO}_3$
—	460	$\nu\text{-Hg-N}$	470	510
—	—	—	—	462
				—

Die beiden Molekelformen der Amidoquecksilbersulfonsäure, die hier zur Diskussion stehen, unterscheiden sich in ihren Infrarotspektren. Die Abbild. zeigt das Spektrum der Amidoquecksilbersulfonsäure im Vergleich zu IR-Spektren von Quecksilerverbindungen, die eine analoge Atomanordnung besitzen: Dimethylquecksilber⁵⁾, das Monoammoniakat des Methylquecksilber(II)-chlorids, das Diammoniakat des Quecksilber(II)-chlorids⁶⁾ und das Dikaliumsalz sowie das Dinatriumsalz der Quecksilber(II)-disulfonsäure. Die IR-Spektren der beiden letztgenannten Salze sind identisch.



Zuordnung der Hauptbanden der Amidoquecksilbersulfonsäure durch Vergleich des IR-Spektrums mit denen analog gebauter Quecksilerverbindungen

Aus einem Vergleich dieser 5 IR-Spektren geht eindeutig hervor, daß die Amidoquecksilbersulfonsäure tatsächlich als inneres Salz vorliegt. Die von RUFF angegebenen Strukturformeln¹⁾



drücken zwar aus, daß der Stickstoff vierbindig ist, lassen aber außer acht, daß das zweibindige Quecksilberatom nur gestreckte Bindungen kann^{2,7)}.

Das IR-Spektrum der Amidoquecksilbersulfonsäure weist die für NH_3 -Gruppen mit vierbindigem Stickstoff charakteristischen 2 Valenz-, 2 Deformations-, die NH_3 -Rocking- und die $\text{Hg}-\text{N}$ -Valenz-Frequenzen sowie die für SO_3 -Gruppen typischen Valenz- und Deformations-Schwingungen auf (siehe die Abbild. und vergleiche mit den Spektren der Diammoniakate und der Salze der Quecksilberdisulfonsäure). Die SO_3 -Rocking-Schwingung und die $\text{Hg}-\text{S}$ -Valenz-Schwingung liegen entweder außerhalb des untersuchten Spektralbereichs von 330 bis 3800 cm^{-1} oder treten mit zu geringer Intensität auf. Im IR-Spektrum der Amidosulfonsäure wurde von H. SIEBERT⁴⁾ die SO_3 -Rocking-Schwingung bei 379 cm^{-1} , im Spektrum des Anions der Methylsulfon-

5) H. S. GUTOWSKY, J. chem. Physics 17, 128 [1949].

6) K. BRODERSEN und H. J. BECHER, Chem. Ber. 89, 1487 [1956].

7) H. BRAUNE und R. LINKE, Z. physik. Chem., Abt. B 31, 12 [1935].

säure bei 348 cm^{-1} beobachtet. Nach eigenen Untersuchungen tritt die Hg—S-Valenzfrequenz in den IR-Spektren des roten und des schwarzen Quecksilber(II)-sulfides bei 342 cm^{-1} auf. Unter Berücksichtigung der bekannten Kristallstruktur der beiden Modifikationen des HgS ergibt sich bei Anwendung der SIEBERTSchen Regel⁸⁾ ein Bindungsgrad von 0.8 für die Hg—S-Bindung, wenn man annimmt, daß die Deformationskonstante der Hg—S-Bindung $0.1 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ beträgt. Vielleicht ist die Hg—S-Bindung bei den Verbindungen mit der Gruppierung --Hg--SO_3^- schwächer als im Quecksilber(II)-sulfid.

Die Symmetrie der Molekel der Amidoquecksilbersulfonsäure läßt sich nicht festlegen, weil die Quecksilberatome wegen ihrer großen Masse an den Schwingungen nicht teilnehmen. Die SO_3^- -Gruppen führen ihre Schwingungen daher unabhängig von den Schwingungen der NH_3 -Gruppen aus. Wie beim Dimethylquecksilber stehen freie Drehbarkeit der SO_3^- - und NH_3 -Gruppen, die Lückenstellung und die *cis*-Stellung zur Diskussion.

Für die Zuordnung der SO_3^- -Frequenzen in den Spektren anderer Verbindungen dürften die hier gefundenen Frequenzwerte von Interesse sein. Erwartungsgemäß treten in den Spektren der untersuchten Quecksilberverbindungen die Minimalwerte der einzelnen Frequenzen auf.

Herrn Prof. Dr. J. GOUBEAU bin ich für die Erlaubnis, die Spektren im Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart aufnehmen zu dürfen, zu großem Dank verpflichtet. Das Infrarotspektrometer wurde von der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT zur Verfügung gestellt.

Herrn Prof. Dr. W. RÜDORFF danke ich für förderndes Interesse und apparative Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Infrarotspektren wurden mit einem Doppelstrahlspektrographen Perkin-Elmer, Modell 21, mit NaCl- bzw. CsBr-Prismen aufgenommen, die Substanzen in KBr gepreßt.

Die Darstellung der Amidoquecksilbersulfonsäure wurde nach der Vorschrift von RUFF¹⁾ vorgenommen.

Zur Herstellung der Monoammoniakate der Methylquecksilber(II)-halogenide wurde flüssiges Ammoniak auf diese Verbindungen kondensiert und anschließend der Ammoniaküberschuß verdampft. Das stabilste Ammoniakat bildet das Methylquecksilber(II)-fluorid, das aus Dimethylquecksilber und Flußsäure leicht zugänglich ist. Das entsprechende Bromid und besonders das Jodid geben das Ammoniak schon bei Zimmertemperatur wieder ab.

Die Darstellung des $\text{Hg}(\text{SO}_3\text{Na})_2$ und des $\text{Hg}(\text{SO}_3\text{K})_2$ geschah nach den Vorschriften von E. DIVERS und T. SHIMIDZU⁹⁾.

8) H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. 273, 170 [1953].

9) J. chem. Soc. [London] 49, 540 [1886].