

Pyridin- und Anilinaddukte der Tetrachlorthallium(III)-säure

Von

A. G. Galinos und D. Sotiropoulos

Institut für Anorganische Chemie, Universität Patras, Griechenland

(Eingegangen am 7. Mai 1977)

Pyridin and Aniline Adducts of Complexes of Tetrachlorothallium(III) Acid

The present work contains the preparation for the first time of compounds with pyridine and aniline of the tetrachloroacid of thallium(III). A study of the chemical and physical properties and the UV and IR spectra of these compounds are described and discussed.

Es ist bekannt, daß das dreiwertige Thallium Komplexe mit überschüssigen Chlorionen bildet¹.

Salze des dreiwertigen Thalliums der allgemeinen Formel $M^I\{Tl^{III}X_4\}$ und komplexe Verbindungen mit vier Substituenten sind schon lange bekannt²⁻³.

Das Komplexion $\{TlX_4\}^-$ ist bekannt in Salzen mit tetraedrischer und oktaedrischer Koordination⁴⁻⁵.

Einfache und gemischte komplexe Halogenosäuren der Metalle Aluminium, Gallium, Indium und Thallium wurden bereits in Form ihrer Ätherate dargestellt^{6, 7, 8}.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, Salze der obengenannten Säure des dreiwertigen Thalliums mit organischen *Lewis*-basen (Pyridin, Anilin) unter Verdrängung des Äthers, der eine weit schwächere *Lewis*-base ist, darzustellen.

Experimenteller Teil

Pyridin- und Anilin-Verbindungen dieser Säure wurden durch Einwirkung der wasserfreien org. Base auf frisch hergestelltes $H\{TlCl_4\} \cdot Et_2O$ in einer Trockenkammer dargestellt. Der Ersatz von Äther durch Pyridin bzw. Anilin erfolgt in stark exothermer Reaktion unter Entwicklung weißer Dämpfe.

Überschüssige Base wurde entfernt, indem man die Verbindung in einem Vakuumexsikkator länger als eine Woche über konz. H_2SO_4 stehen ließ.

Analyse der Verbindungen

Das Thallium wurde gravimetrisch mittels 8-Hydroxychinolin und auch volumetrisch mit *EDTA* gegen Xylenolorange bestimmt⁹.

Das Chlorid wurde nach *Volhard* und potentiometrisch mittels des Gerätes Corning EEL Model 12 bestimmt.

Der Säurewasserstoff wurde volumetrisch in *DMF* mit 0,1*N*-Tetra-*n*-butylammonium-hydroxyd gegen Thymolblau [für die Verbindung $H\{TiCl_4\} \cdot 2\ py$] bzw. Azo-violett [für $H\{TiCl_4\} \cdot 4\ an$] ¹⁰ bestimmt.

Der Gehalt an Pyridin bzw. Anilin wurde durch Elementaranalyse (C, H, N) und auch durch potentiometrische Titration mit $HClO_4$ in Eisessig gegen Kristallviolett^{10, 11}.

Die analytischen Ergebnisse, die Formeln, die Farben, die Schmp. und die Stöchiometrie der Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Formel	Farbe	Schmp.	Analyse		Verhältnis
			Ber. %	Gef. %	
$H\{TiCl_4\} \cdot 2\ py$	Weißgelb				
			H^+	0,197	0,188
			Tl	40,44	37,81
		124,5 °C	Cl	28,09	25,99
			py	31,26	28,68
$H\{TiCl_4\} \cdot 4\ an$	Rotbraun				
			H^+	0,139	0,139
		132 °C	Tl	28,41	28,20
			Cl	19,73	20,27
			an	51,70	52,36

Die Verbindungen mit Pyridin oder Anilin sind Feststoffe, die sich oberhalb ihrer Schmelzpunkte unter Abspaltung von Dämpfen der organischen Base zersetzen. Die Verbindungen sind löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Nitromethan. Durch differentialthermogravimetrische Analyse mittels des Gerätes P.E.DT.-Calorimetry 2 mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 40°/min fanden wir, daß die Verbindung mit Pyridin sich zersetzt bei 417,2 K.

Die UV-Spektren wurden an alkoholischen Lösungen mittels eines Spektrophotometers Optica CF 4R aufgenommen.

Das UV-Spektrum von $H\{TiCl_4\} \cdot 2\ py$ zeigt Absorptionsmaxima bei 227 (sh) 232 nm. Die Absorptionsbanden im Bereich 235—260 nm sind sehr schwach. Eine schwache Absorptionsbande liegt bei 301 nm und eine andere sehr starke bei 314 nm. Es ist bekannt, daß das $TiCl_3$ in alkoholischen Lösungen einen Charge-Transfer-Übergang bei 241 nm hat, welcher der Bildung von Komplexen zwischen $TiCl_3$ und Alkohol zugeordnet wird¹². Weil wir in unserer Verbindung Absorptionsbanden in dem Bereich beobachtet haben, wo das $TiCl_3$ und das Pyridin auch ab-

sorbieren, ist es sehr schwer, einen Schluß zu ziehen. Bei 314 nm haben wir eine unbekannte Bande gefunden, die wir einer Komplexbildung zuschreiben. Die gleiche Bande 314 nm finden wir auch in der Dioxan-Lösung der Verbindung.

Das UV-Spektrum von $H\{TlCl_4\} \cdot 4 an$ zeigt Absorptionsmaxima bei 227 (sh), 232 nm und verschiedene schwache Absorptionsbanden im Bereich 240—265 nm und auch bei 314 nm. Die Bande bei 314 nm erhielten wir auch mit Dioxan als Lösungsmittel.

Die IR-Spektren der Pyridin- und der Anilin-Verbindung wurden mittels eines P.E.-577-Spektrophotometers aufgenommen und weisen bei beiden Verbindungen Absorptionsbanden bei $3100-2900\text{ cm}^{-1}$, im Bereich 2800, 1640, 1600, 1540, 1485, 1450, 1327, 1250 cm^{-1} , im Bereich $1050-600\text{ cm}^{-1}$ und bei 470 cm^{-1} auf. Die Banden im Bereich 3100 und 2900 cm^{-1} werden den C—H-Schwingungen zugeordnet¹³.

Die Absorptionsbande bei 2800 cm^{-1} wird der symmetrischen N—H-Valenzschwingung im Pyridiniumion (PyH^+) bzw. dem Aniliniumion zugeordnet, was deutlich die Annahme der Gegenwart einer Wasserstoffbrücke wie bei Pyridinium- und Aniliniumsalzen stützt¹⁴. Die Absorptionsbanden bei 1540, 1327, 1250 cm^{-1} sind charakteristisch für das PyH^+ und sind abwesend, wenn es eine Bindung $M \rightarrow Py$ gibt¹⁴. Die Absorptionsbande bei 470 wird Tl—Cl zugeordnet.

Die auf $M \rightarrow Py$ -Bindungen zurückzuführenden Absorptionsbanden zwischen 287—200 cm^{-1} konnten wir nicht beobachten¹⁵.

Auf Grund unserer Untersuchungen über UV- und IR-Spektren der neuen Pyridin- und Anilin-Verbindungen der Thallium-tetrachlorsäure in Verbindungen mit den Analysenergebnissen werden nachstehende Strukturformeln vorgeschlagen



Es ist zu bemerken, daß Komplexverbindungen, in welchen das Thalliumion in oktaedrischer Koordination mit den Liganden vorliegt, bekannt sind.

Literatur

- ¹ H. Remy, Treatise on Inorganic Chemistry, S. 385. Elsevier. 1956.
- ² R. A. Walton, Inorg. Chem. **7**, 640, 1927 (1968).
- ³ R. W. Matthews und R. A. Walton, J. Chem. Soc. A **1968**, 1639.
- ⁴ D. M. Adams und D. M. Morris, J. Chem. Soc. A **1968**, 694.
- ⁵ F. A. Cotton und G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 2. Aufl., S. 442. New York: Wiley. 1966.
- ⁶ E. Wiberg, M. Schmidt und A. Galinos, Z. Angew. Chem. **66**, 444 (1954).
- ⁷ D. Raptis, D. Kaminaris, J. Kouwinis und A. G. Galinos, Mh. Chem. **107**, 345 (1976).

- ⁸ *A. G. Galinos*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3032 (1960).
⁹ *J. Kinnunen* und *B. Wennerstrand*, Chemist Analyst **46**, 92 (1957).
¹⁰ *J. S. Fritz*, Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents. Boston: Allyn and Bacon, 1973.
¹¹ *C. Pifer* und *E. Wollish*, Anal. Chem. **24**, 300 (1952).
¹² *E. König* und *H. L. Schläfer*, Z. Phys. Chem. (N. F.) **26**, s 371 (1960).
¹³ *D. Cook*, Canad. J. Chem. **39**, 2009 (1961).
¹⁴ *N. S. Gill*, *R. H. Nuttall*, *D. E. Scaife* und *D. W. A. Sharp*, J. Inorg. Nucl. Chem. **18**, 79 (1961).
¹⁵ *D. M. Adams*, Metal-Ligand and Related Vibrations, S. 278. London: Arnold, 1967.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. A. G. Galinos
Institut für Anorganische Chemie
Universität Patras
Korinthoy St. 231
Patras
Griechenland