

THERMISCHE UNTERSUCHUNG VON PYRIDINRING ENTHALTENDEN METALLKOMPLEXEN

B. LÓRÁNT und M. BOJTOR

Institut für Chemie und Lebensmitteluntersuchung, Budapest, Ungarn

(Eingegangen am 2. Juni 1969)

The thermal behaviour of the dipyridyl and rhodanide, resp. isoquinoline and rhodanide complexes of cobalt and nickel has been studied and the course of their thermal decomposition is cleared up.

Spacu und Mitarbeiter haben festgestellt, daß verschiedene Kationen [Ni(II), Co(II), Zn(II), Mn(II), Cu(II)] mit Pyridin und Rhodanid-Ionen in Wasser unlösliche Komplexverbindungen bilden. Sie verwerteten diese Verbindungen zu analytischen Zwecken [1]. Pirtea stellte analoge Komplexe des Nickels und Kobalts mit α - α' Dipyridyl her, diese hatten die Formel $Me(C_{10}H_8N_2)_2(SCN)_2$ [2]. Ähnliche Isochinolinkomplexe sind ebenfalls bekannt [3]. Erdey berichtete über die thermogravimetrische Untersuchung der erwähnten Pyridinkomplexe [4], und der gleichen Prüfung wurde auch der Kupfer(II)-Komplex des Isochinolins unterzogen [5]. Da die Kenntnis des thermogravimetrischen Verhaltens solcher Verbindungen vom analytischen Gesichtspunkt vorteilhaft ist und auch in mancher anderer Hinsicht nützlich sein kann, führten wir die derivatographische Untersuchung der erwähnten Dipyridyl- und Isochinolinkomplexe durch, worüber in der vorliegenden Arbeit berichtet werden soll.

1. Dipyridylkomplexe

Die Aufnahmen wurden mit Einwaagen von 0.2000 g, bei einer Waageempfindlichkeit von $TG = 200$ mg und einer Aufheizgeschwindigkeit von $10^\circ/\text{min}$ bzw. mit 1/10 DTA und DTG Galvanometerempfindlichkeit mit einem Derivatographen gemacht. Gegen Ende der Aufnahme wurde die Aufheizgeschwindigkeit erhöht um die Oxydform der Metalle je früher zu erreichen.

In Abb. 1 und 2 zeigen die TG-Kurven, daß die entsprechenden Nickel- bzw. Kobaltkomplexe bis 300 bzw. 270° gewichtsbeständig sind, während sich die analogen Pyridinkomplexe schon über 60 – 70° zu zersetzen beginnen [4]. Man kann diese Niederschläge also bei höherer Temperatur trocknen als bisher angenommen wurde. Ein weiterer Unterschied gegenüber den Pyridinkomplexen besteht darin, daß während bei letzteren die Zersetzung mit gleichzeitiger bzw.

nacheinander folgender Abspaltung der Pyridinmoleküle anfängt, die Lage im Falle der Dipyridylkomplexe — wie die Derivatogramme zeigen — umgekehrt zu sein scheint; die thermische Zersetzung beginnt beim Rhodanid.

Der thermische Zersetzungsvorgang scheint dem Verhalten der Pyridinkomplexe in der Hinsicht ähnlich zu sein, daß sich beim Nickeldipyridylkomplex gleichfalls

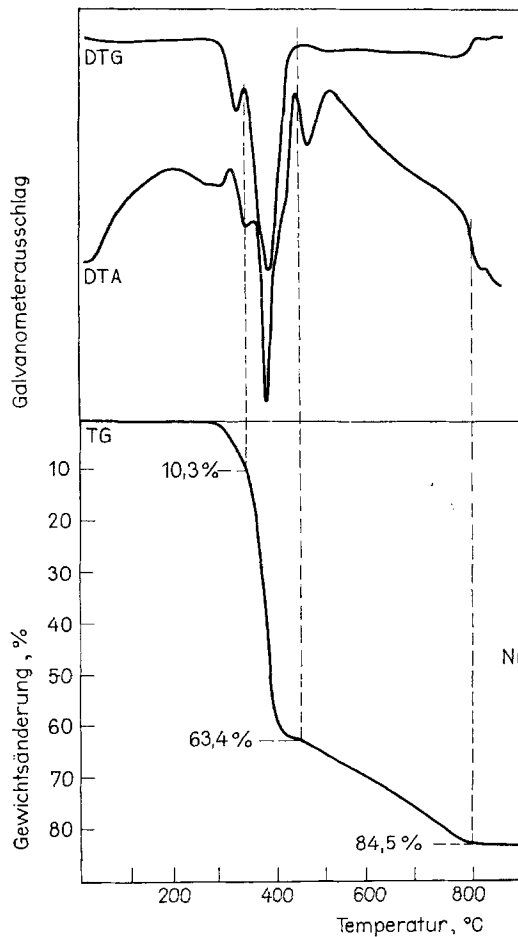


Abb. 1. Derivatogramm des Nickel-dipyridyl-rhodan-Komplexes

zuerst ein Rhodanid zersetzt, sein Schwefelatom wird an das Nickel gebunden, solange das Cyan entweicht, das andere Rhodanid hingegen entfernt sich dann, ohne eine ähnliche Reaktion zu zeigen, zersetzt oder unzersetzt. Für die Entfernung der zwei Cyanradikale errechnet man theoretisch einen Gewichtsverlust von 10,68 %, das bei 350° liegende DTG-Maximum entspricht an der TG-Kurve einem Verlust von 10,3 %. Dies darf als eine befriedigende Übereinstimmung

betrachtet werden. Die Analysen von Proben, die bei einer Temperatur nach dem Austritt der Cyanradikale zum Einfrieren gebracht wurden, zeigten ebenfalls einen mit besprochenem Vorgang in Einklang stehenden Schwefelgehalt.

Beim Kobaltkomplex begann die Zersetzung bei 280°. Es konnten zwei weniger gut ausgebildete DTG-Maxima bei 320 und 340° beobachtet werden. Die dazu-

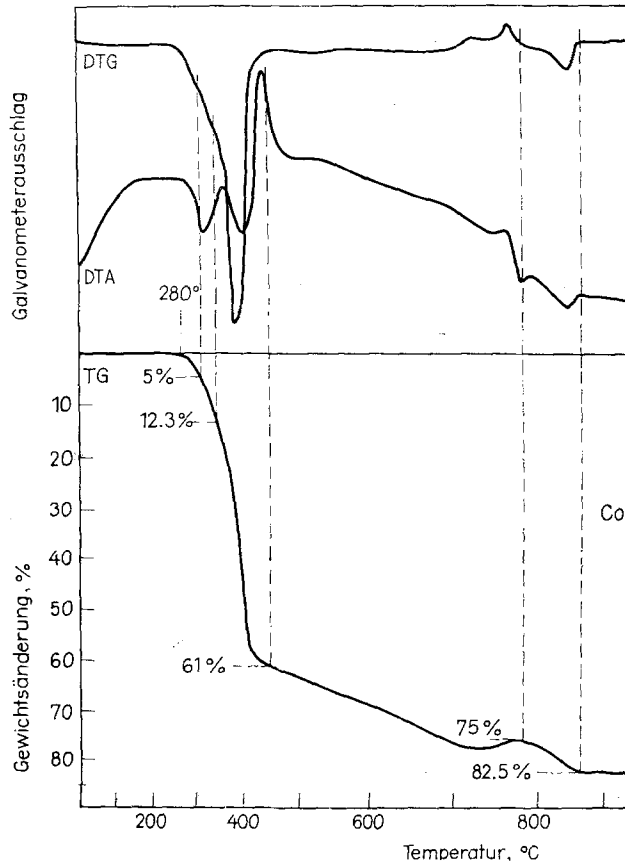


Abb. 2. Derivatogramm des Kobalt-dipyridyl-rhodan-Komplexes

gehörenden Gewichtsverluste betragen 5,0 bzw. 12,3%. Der erste Verlust entspricht dem Entweichen einer Cyangruppe, der zweite beträgt hingegen etwas mehr, als dem Austritt von zwei solchen Radikalen entsprechen würde. Dies darf auf Versuchsfehler zurückgeführt werden. Mit niedrigerer Aufheizgeschwindigkeit zeigten sich die unvollkommenen Maxima der DTG-Kurve deutlicher.

Die Zersetzung war bei beiden Komplexen bei etwa 450–460° beendet; beim Nickelkomplex betrug der Verlust 63,4, beim Kobaltkomplex 61%. Es zeigte sich schon Verkohlung. Die TG-Kurven lassen keine auf das Entweichen der Dipyri-

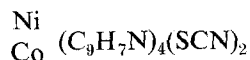
dylmoleküle deutenden Zeichen beobachten, vermutlich ging dieser Vorgang kontinuierlich vor sich. Die DTA-Kurven zeigen die letzten exothermen Maxima bei 400–410°. Ihre Nadelförmigkeit deutet auf einen rasch verlaufenden Vorgang hin. Es handelt sich wahrscheinlich um die Vereinigung des einen Rhodanschweifels mit dem zentralen Metallatom. Über 450° konnte an der TG-Kurve ein langsamer ununterbrochener Verlust – das Verbrennen des verkohlten Rückstandes – beobachtet werden. Der Vorgang war gegen 800–850° beendet. Im Endverlauf zeigen sich im Verhalten der beiden Komplexe jedoch Unterschiede. Beim Nickelkomplex beträgt der Verlust 84.5%. Der Rückstand ist folglich 15.5%, dies entspricht sehr gut dem theoretischen NiO (15.35%). Beim Kobaltkomplex trat von 720° angefangen eine Gewichtszunahme auf, die bis 850° anhielt. Beim Maximum der Zunahme betrug der gesamte Verlust 75.5%, der Endverlust betrug 82.5%. Rechnet man auf Kobalt(III)oxyd, so sollte er 83.1% betragen; dies bedeutet eine akzeptable Übereinstimmung. Solange also die Oxydation des Nickelsulfids kontinuierlich verläuft, erscheint bei der Kobaltverbindung eine Stufe, die der Zusammensetzung $\text{CoO}(\text{SO}_3)$ entspricht. (Theoretisch 76.5%.) Über eine derartige Erscheinung hat einer von uns, im Fall vom Kobalt(II)sulfat, schon früher berichtet [6].

2. Isochinolinkomplexe

Die hergestellten Nickel- und Kobaltkomplexe wurden vor der Untersuchung im Trockenschrank bei 90–95° getrocknet, da der entsprechende Kupfer(II)-Komplex nur von 103° angefangen zu zerfallen beginnt [5], und anzunehmen war, daß sich die anderen Komplexe ähnlich verhalten.

Die derivatographische Untersuchung zeigte, daß die Zersetzung dieser Verbindungen über 100° beginnt und in zwei Phasen verläuft (Abb. 3 und 4). Die erste Phase endet bei 320° (Ni) bzw. 340° (Co). In der DTG Kurve sind dabei große Einbuchtungen zu beobachten, zu welchen beim Kobaltkomplex nur eine, von oben konvex ausgebildete Spitze gehört. Beim Nickelkomplex sind hingegen zwei nadelförmige Maxima zu sehen, die auf gut separierbare Reaktionen hindeuten. Gegenüber den Dipyridylkomplexen zeigt dieser Umstand – sowie auch die bei niedrigerer Temperatur beginnende Zersetzung – eine Ähnlichkeit mit den Pyridinkomplexen.

In Übereinstimmung mit den Literaturangaben bestätigten wir durch Analyse die Formeln dieser Komplexe:



Die Zersetzungsdaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Zum Unterschied von den Pyridinverbindungen kann man feststellen, daß nicht die Abspaltung eines jeden Isochinolinmoleküls beobachtbar ist, daß beim

Nickelkomplex eine Rhodan- und eine Cyangruppe in einer Phase entweichen, beim Kobaltkomplex hingegen separat, und daß die entsprechenden Endtemperaturen verschieden sind. Die Endprodukte sind in beiden Fällen die Oxyde, diese bilden sich jedoch auf verschiedenem Weg. Der Kobaltkomplex ergibt das Oxyd ohne, der Nickelkomplex mit intermediärer Gewichtszunahme, also eben umge-

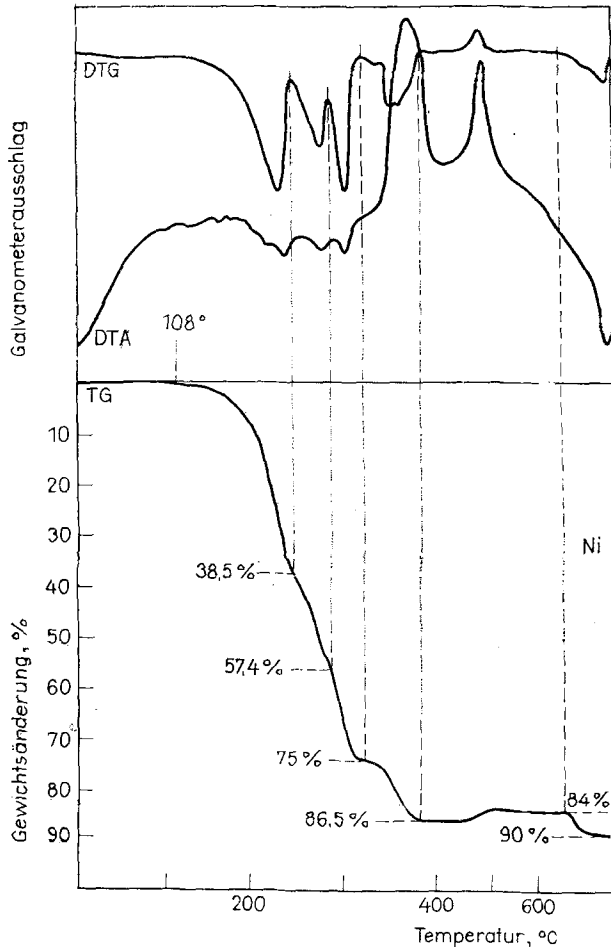


Abb. 3. Derivatogramm des Nickel-rhodan-isochinolin-Komplexes

kehrt, wie bei den Dipyridylkomplexen. Im Falle des Kobaltkomplexes verläuft die TG-Kurve nach der Bildung des Kobaltsulfids zwischen 570–700° horizontal, ebenso nach dem Entstehen des Oxyds von 820° an. Der horizontale Kurvenabschnitt ermöglicht das Glühen des Kobalts zwischen 570–700° und Wägen in dieser Form. Nickelsulfid liegt von 390° bis 450° vor, gekennzeichnet auch durch die exotherme Spitze der DTA-Kurve. Später läßt sich wieder eine DTA-Spitze

beobachten und an der TG-Kurve eine Gewichtszunahme. Dies entspricht der Oxydation des Sulfids, mit einem Maximum bei 490°. Der Rückstand beträgt 16%, die Oxydation entspricht der folgenden Reaktion:

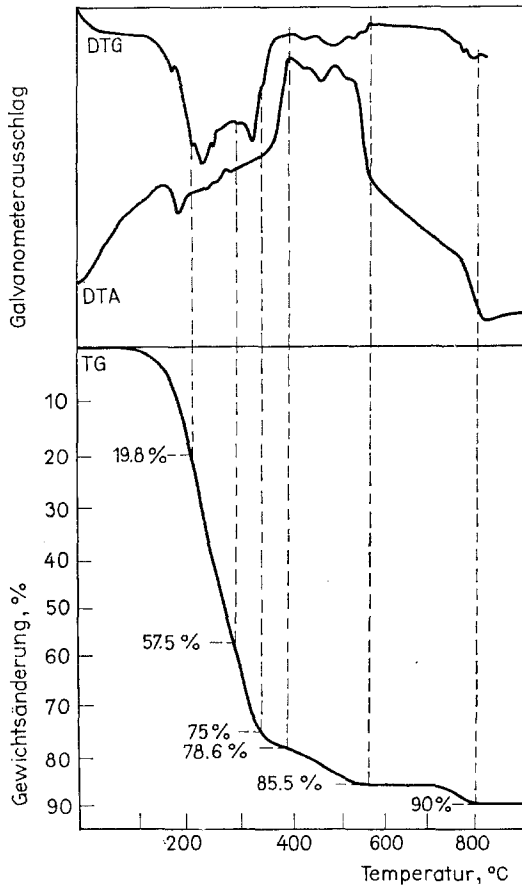
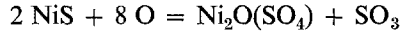
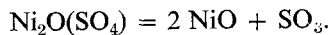


Abb. 4. Derivatogramm des Kobalt-rhodan-isochinolin-Komplexes

Darüber verläuft die TG-Kurve wieder horizontal bis 780°. Diese Strecke ist für analytische Zwecke auswertbar. Theoretischer Gewichtsverlust: 83.3%, praktisch gefunden: 84%. Das basische Salz zerfällt dann nach der Gleichung



Die auf die basische Nickelverbindung bezügliche Beobachtung scheint mit unserer auf die Zersetzung des Nickelsulfats bezüglichen früheren Beobachtung [6] in Wi-

Tabelle 1

Verlustprozent des Nickelkomplexes			Abgespaltene Stoffe bzw. Rückstand (Moleküle)
Gefundene	Berechnete	bis °C	
35.3	37.4	250	2 Isochinolin
57.4	56.1	290	3 Isochinolin
75.0	74.8	320	4 Isochinolin
86.5	86.9	590	weiterer Verlust entsprechend zwei Cyangruppen und einem Schwefel- atom. Bildung von NiS → NiO
90.0	89.15	915	

Verlustprozent des Kobaltkomplexes			Abgespaltene Stoffe bzw. Rückstand (Moleküle)
Gefundene	Berechnete	bis °C	
19.8	18.7	210	1 Isochinolin
57.5	56.1	298	3 Isochinolin
75.0	74.8	340	4 Isochinolin
78.6	78.6	420	Entfernung einer Cyangruppe
85.5	86.9	570	Bildung von CoS, Entfernung einer Rhodangruppe
90.0	89.1	820	CoS → CoO

derspruch zu stehen, da nach dieser bei der thermischen Zersetzung des Nickelsulfats das Nickeloxyd ohne Bildung eines basischen Salzes entsteht. Vielleicht ist dieses unterschiedliche Verhalten auf den Umstand zurückzuführen, daß hier das Oxid aus dem Sulfid gebildet wird.

Die Verschiedenheit im Verhalten der Nickel- bzw. Kobaltkomplexe berechtigt zur Hoffnung, daß sich auf dieser Grundlage eine derivatographische Bestimmungsmethode der beiden Kationen nebeneinander entwickeln läßt. Diesbezügliche erfolgreiche Versuche sind im Gange. Über diese Ergebnisse sowie über die Untersuchung von Komplexen, die andere Metalle und Ringe enthalten, soll später berichtet werden.

Literatur

- SPACU G. und DICK J., *Z. Anal. Chem.*, 71 (1927) 97, 442.
SPACU G., *Z. Anal. Chem.*, 64 (1924) 338.
FUNK H. und DEMMEL M., *Z. Anal. Chem.*, 96 (1934) 385.
SPACU G. und DICK J., *Z. Anal. Chem.*, 73 (1928) 279; 78 (1929) 241.
- PIRTEA H. J., *Zh. Anal. Khim.*, 8 (1965) 824.
- DUVAL CL., *Inorganic Thermogravimetric Analysis*. 2nd Edition, Elsevier Publishing Company, 1963, Amsterdam—London—New York, p. 399.
- ERDEY L., *Theorie und Praxis der gravimetrischen Analyse* (ungarisch). Akademie Verlag, Budapest, 1964, Bd II., S. 400 und 418.
- SPAKOWSKI A. E. und FREISER H., *Anal. Chem.*, 21 (1949) 486.
- LÓRÁNT B., *Z. Anal. Chem.*, 3 (1966) 256.

RÉSUMÉ — On a examiné le comportement thermique des complexes du nickel et du cobalt avec le dipyridyle et le thiocyanate resp. l'isoquinoléine et le thiocyanate et expliqué le processus de la décomposition thermique.

ZUSAMMENFASSUNG — Es wurde das thermische Verhalten von Kobalt- und Nickel-Komplexen bestehend aus Dipyridyl und Rhodanid bzw. Isochinolin und Rhodanid untersucht und der thermische Zersetzungsvorgang gedeutet.

Резюме — Исследовано термическое поведение комплексов дипиридина и роданида, а также изохинолина и роданида, с кобальтом и никелем и выяснен процесс их термораспада.