

THERMOGRAVIMETRISCHE UNTERSUCHUNG
VON METALLKOMPLEXEN DIE DEN PYRIDINRING ENTHALTEN
(FORTSETZUNG)

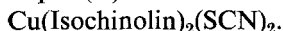
B. LÓRÁNT und M. BOJTOR

Institut für Lebensmittelkontrolle und Chemie der Hauptstadt Budapest, Ungarn

(Eingegangen am 17. Juni 1971; in revidierter Form am 6. November 1971)

The thermal decompositions of the isoquinoline thiocyanate complexes of copper(II), cadmium(II), zinc(II) and manganese(II) have been investigated by means of the derivatograph. The decomposition pattern of the four complexes mentioned was essentially the same as that found for the complexes of nickel and cobalt studied earlier. The complexes were stable up to 100°, a property that can be utilized in their drying. All four complexes transformed to oxides through the corresponding sulfides, although the intermediate oxidation product which was evidenced by the TG curve could not be observed in all cases.

1. Kupfer(II)–Isochinolin–Rhodanid Komplex:



Dieser und die nachfolgend beschriebenen Komplexe wurden ebenso hergestellt, wie der Nickel- oder Kobaltkomplex: die wäßrige Lösung des verwendeten Metallsalzes wurde zuerst mit der wäßrig-methanolischen Lösung des Isochinolins und dann mit der wäßrigen Lösung des Kaliumrhodanids versetzt. Die Ausscheidung des Niederschlages erfolgte sofort und war – mit Ausnahme des Mangan Komplexes – quantitativ. Die Untersuchungsumstände waren mit den bereits beschriebenen [1] identisch.

Der grüne Kupferkomplex war gemäß der derivatographischen Prüfung bis 125° unverändert. Über dieser Temperatur begann er sich in zwei Phasen zu zersetzen (Abb. 1). Die erste endete bei 230°, wo die Einbuchtung der DTG Kurve durch eine Spitze in zwei Phasen geteilt wurde. Die DTG Kurve zeigt eine Ähnlichkeit mit der des Kobaltkomplexes. Der Gewichtsverlust betrug in der ersten Phase 29.6%. Dies stimmt mit dem aus der Abspaltung des ersten Isochinolins berechneten Wert von 29.48% gut überein. In diesem Teil zeigte die DTA Kurve die Zersetzung mit einer endothermen Spitze bei 190° an.

Die zweite Phase dauerte bis 410° und ergab einen 57%igen Verlust, der für zwei Isochinolinmoleküle berechnet 58.96% beträgt. Obwohl die DTA Kurve diese Phase schon anfangs als exothermisch charakterisierte, zeigte sich nur von 355° an eine große endothermische Reaktion, teilweise infolge des Verbrennens der organischen Stoffe, hauptsächlich aber wegen der weiteren Reaktion zwischen dem Metallion und dem aus einem Rhodanid frei gewordenen Schwefelatom. Dies hat eine Ähnlichkeit mit dem Verhalten des Nickel- bzw. Kobaltkomplexes, bei

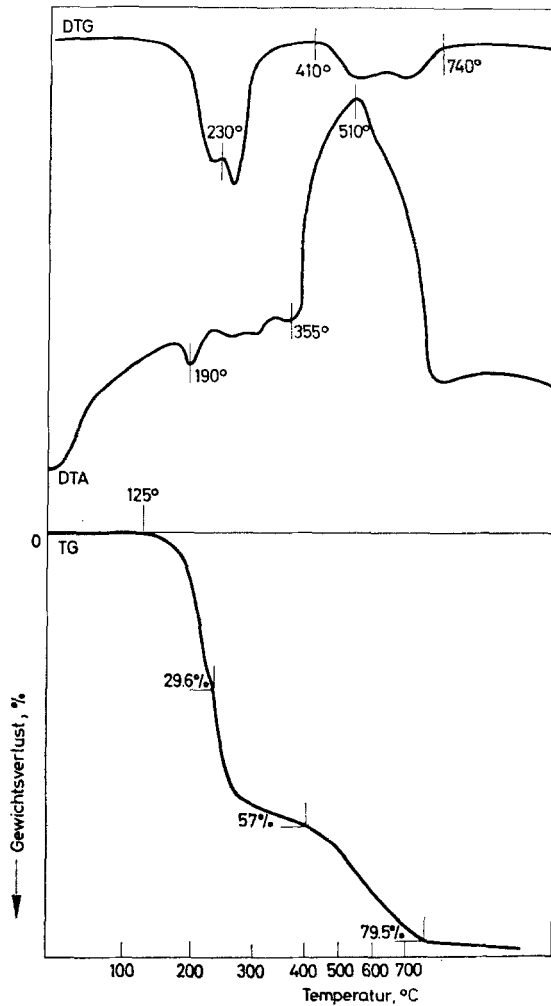
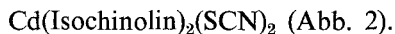


Abb. 1. TG, DTG und DTA Kurven des Kupfer-Isochinolin-Rhodanid Komplexes

welchen zuerst die Liganden und erst nachfolgend die Rhodanidionen abgespalten werden. Die bei 510° beobachtbare exothermische Spitze der DTA Kurve bezeichnet vermutlich die Oxydation des gebildeten Kupfersulfids zum Oxid. Diese direkte Bildung des Oxids bedeutet eine Differenz gegenüber dem Nickelkomplex, wo das Sulfid erst zu einem basischen Salz der Schwefelsäure oxydiert wurde, und erst dann das Oxid lieferte. Dieses abweichende Verhalten des Kupferkomplexes läßt sich wahrscheinlich darauf zurückführen, daß während der Oxydation die Abspaltung verschiedener Komplexbestandteile noch nicht beendet ist, und ihr Gewichtsverlust größer ist als die Gewichtszunahme durch Oxydation. Auf die Bildung des Kupferoxids berechnet man 82% Gewichtsverlust, gefunden wurden 79.5%.

2. Cadmium–Isochinolin–Rhodanid Komplex:



Der weiße Niederschlag war erst amorph und schwer von der Mutterlauge zu trennen. Nach einem Tag wurde er kristallinisch und gut filtrierbar. Die Abscheidung war quantitativ. Der Komplex schien bis 160° unverändert zu sein, die Zersetzung begann über dieser Temperatur in geringem Maße und verlief in zwei Phasen. Zuerst ist die Reaktion langsam, über 200° schnell. Die DTG Kurve bezeichnete das Ende der ersten Phase bei 290° mit einem Verlust von 36%, der dem aus der Abspaltung des ersten Liganden und eines Rhodanidions berechneten Wert entsprach. Dies bedeutet einen Unterschied vom Kupferkomplex,

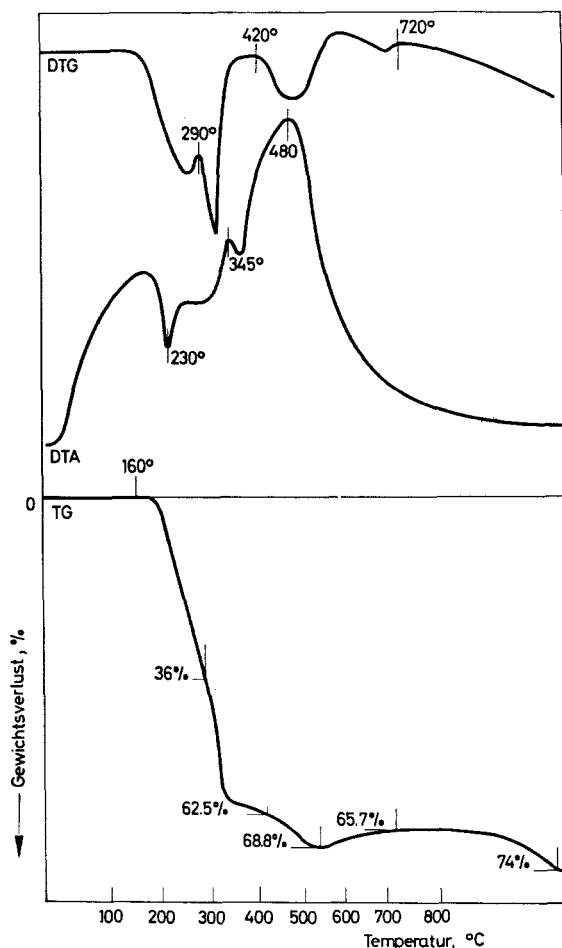
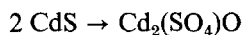


Abb. 2. TG, DTG und DTA Kurven des Cadmium–Isochinolin–Rhodanid Komplexes

dessen Rhodanidionen nur nach der Entfernung der Liganden abgespalten wurden. In dieser Periode ist die DTA Kurve endothermisch, die Spitze liegt bei 230°.

Die zweite Phase ist exothermisch, hier wurde erst das zweite Ligand und dann die Cyanidgruppe des anderen Rhodanidions entfernt. Bis 420° betrug der Gewichtsverlust 62.5%, berechnet wurden 64.8%. Hier findet man an der DTA Kurve bei 345° eine exothermische Spitze. Am Ende dieser Ligandenabspaltung nahm die Reaktionsgeschwindigkeit derart ab, daß die TG Kurve beinahe horizontal verlief. Die Kurve erreichte ihren Tiefpunkt bei 550°, der bisher beobachtete Verlust betrug 68.8%, der aus der Abspaltung einer Cyanidgruppe von dem anderen Rhodanidion berechnete Wert 70.13%. Die Reaktion führte zur Bildung von Cadmiumsulfid. An der DTA Kurve war diese Stufe stark exothermisch, bei 480° fand man eine große exothermische Spitze, möglicherweise wegen der Bildung des Sulfids, welches von 550° angefangen zu basischem Sulfat oxydiert wurde:



Die TG Kurve zeigte diesen Vorgang durch eine Gewichtszunahme an. Das basische Salz blieb von 720° bis 800° unverändert. Endlich erhielt man CdO; der gesamte Verlust betrug 74%, der berechnete Wert 73.7%. Die Oxydation des Sulfids endete bis 720°, die Bildung des Oxids bis 900°. Die Ergebnisse standen mit unseren Beobachtungen über die entsprechenden Sulfate [2] im Einklang.

3. Zink-Isochinolin-Rhodanid Komplex:

$\text{Zn}(\text{Isochinolin})_2(\text{SCN})_2$ (Abb. 3).

Die Form und der Verlauf der TG Kurve zeigten eine Ähnlichkeit mit der des Cadmiumkomplexes: der weiße Niederschlag blieb bis 170° unverändert, ähnlich wie beim Cadmiumkomplex. In der nachfolgenden ersten Zersetzungsphase wurden ein Isochinolinligand und eine Cyanidgruppe abgespalten, man beobachtete hier einen Verlust von 34%; berechnet wurden 35.2%. Die DTA Kurve zeigte bei 200° eine gut ausgebildete endothermische Spitze, ebenfalls ähnlich dem Cadmiumkomplex.

In der zweiten Phase wurde erst das noch zurückgebliebene Rhodanidion entfernt, bis 350° betrug der Verlust 50% (berechnet 48.4%). Die nachfolgende Abspaltung des zweiten Isochinolinliganden endete bis 500°, hier erreichte die TG Kurve ihr Minimum, mit 77.2% Verlust (berechnet 77.7%). Es blieb Zinksulfid zurück, das mit dem infolge der Abspaltung des Cyanidradikals zurückgebliebenen Schwefelatom gebildet wurde.

Die Oxydationsstufe ergab bis 610° basisches Zinksulfat; die TG Kurve zeigte dies durch eine Gewichtszunahme, die DTA Kurve durch eine Spitze an. Der scheinbare Verlust betrug hier 73%, der berechnete 72.5%. Das basische Salz blieb bis 710° unverändert und gab dann Schwefeltrioxid ab. Von 850° angefangen blieb Zinkoxid zurück. Entsprechend dem Minimum der TG Kurve, findet man bei 460° an der DTA Kurve eine große exothermische Reaktion, verursacht durch

Verbrennung der Isochinolindämpfe. Die Oxydation des Sulfids ist an der DTA Kurve bei 580° an einer anderen exothermischen Spitze zu erkennen.

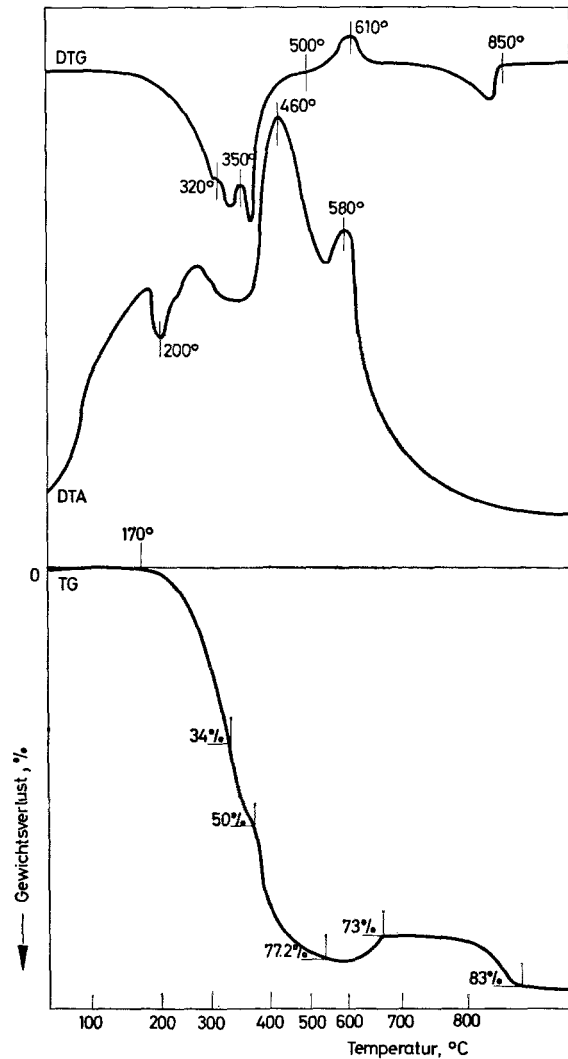


Abb. 3. TG, DTG und DTA Kurven des Zink-Isochinolin-Rhodanid Komplexes

Der Unterschied zwischen den Cd- und Zn-Komplexen besteht also darin, daß beim ersteren zuerst Rhodanid und nachher Cyanid abgespalten werden, beim Zinkkomplex hingegen umgekehrt.

4. Mangan-Isochinolin-Rhodanid Komplex:

$\text{Mn}(\text{Isochinolin})_4(\text{SCN})_2$ (Abb. 4).

Obwohl die Formel mit der entsprechenden Nickel-, bzw. Cobaltformel analog ist, hat dieser Komplex abweichende Eigenschaften. Die Abscheidung erfolgte nicht quantitativ, da der Komplex in Wasser besser löslich ist als die bisherigen. In warmer Lösung fällt überhaupt kein Niederschlag aus.

Die TG Kurve steht jener des Kobaltkomplexes am nächsten. Der Komplex ist der instabilste, da er sich schon von 100° angefangen zu zersetzen beginnt bzw.

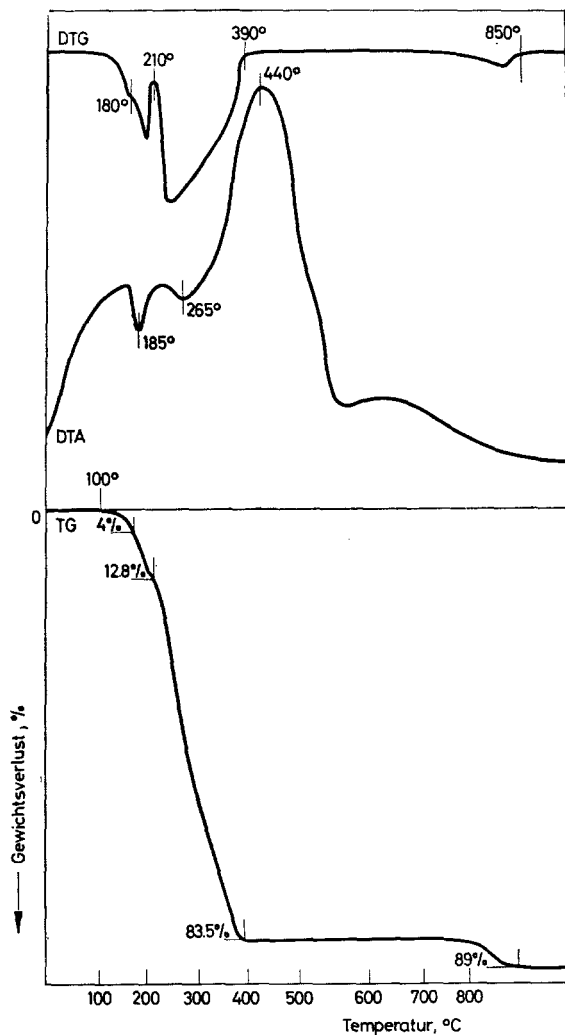


Abb. 4. TG, DTG und DTA Kurven des Mangan-Isochinolin-Rhodanid Komplexes

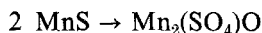
die Zersetzung ist bei 390° schon beendet, wo Mangansulfid vorliegt. Die DTG Kurve zeigt – wie beim Nickelkomplex – in der die Zersetzung bezeichnenden Einbuchtung ein kleines Maximum bei 210°, dem an der TG Kurve ein 12.8%iger Verlust entspricht, der die Abspaltung eines Rhodanidions und eines Cyanidradikals bedeutet (berechneter Verlust 12.32%). An der DTG Kurve findet man aber schon früher, bei 180° ein weniger ausgebildetes, kleines Maximum bzw. einen 4%igen Verlust an der TG Kurve, das der Abspaltung des oben erwähnten Cyanradikals entspricht (3.78%). Es entfernt sich folglich zuerst die Cyanidgruppe, dann das Rhodanidion.

Nachfolgend wurden die Liganden abgespalten, und zwar entweichen die vier Isochinolinmoleküle in einer Phase. Bis 390° zeigte die TG Kurve einen Verlust

Tabelle 1

Verlustprozent des Kupferkomplexes			Abgespaltene Stoffe bzw. Rückstand (Moleküle)
Gefunden	Berechnet	bis °C	
29.6	29.48	230	1 Isochinolin plus 1 Isochinolin plus 1 Rhodanidion, 1 Cyanidgruppe, Rückstand CuO
57.0	58.96	410	
79.5	82.0	740	
Verlustprozent des Cadmiumkomplexes			Abgespaltene Stoffe bzw. Rückstand (Moleküle)
Gefunden	Berechnet	bis °C	
36.0	38.45	290	1 Isochinolin plus 1 Rhodanidion plus 1 Isochinolin plus 1 Cyanidgruppe, Bildung von CdS Bildung von Cd ₂ (SO ₄)O Bildung von CdO
62.5	64.8	420	
68.8	70.13	550	
65.4	65.7	720	
74.0	73.7	900	
Verlustprozent des Zinkkomplexes			Abgespaltene Stoffe bzw. Rückstand (Moleküle)
Gefunden	Berechnet	bis °C	
34.0	35.2	320	1 Isochinolin plus 1 Cyanidgruppe plus 1 Rhodanidion plus 1 Isochinolin, Rückstand ZnS Bildung von Zn ₂ (SO ₄)O Bildung von ZnO
50.0	48.4	350	
77.2	77.7	500	
73.0	72.5	850	
83.0	81.5	850	
Verlustprozent des Mangankomplexes			Abgespaltene Stoffe bzw. Rückstand (Moleküle)
Gefunden	Berechnet	bis °C	
4.0	3.78	180	1 Cyanidgruppe plus 1 Rhodanidion plus 4 Isochinolin, Bildung von Mn ₂ (SO ₄)O Bildung von Mn ₂ O ₃
12.8	12.32	210	
83.5	83.85	390	
89.0	88.52	850	

von 83.5% (berechnet 87.35%). Zieht man jedoch in Betracht, daß das schließlich gebildete Mangansulfid zu basischem Mangansulfat oxydiert wurde, d.h. das Sulfid während des Prozesses



$2\frac{1}{2}$ Sauerstoffatome aufgenommen bzw. $\frac{1}{2}$ Schwefelatom abgegeben hat, das summarisch einer Gewichtszunahme von 3.5% entspricht, so erhält man einen Verlust von $87.35 - 3.5 = 83.85\%$, was mit dem gefundenen Wert von 83.5% gut übereinstimmt. Bei 850° wurde das basische Salz schon zu Schwefeltrioxid und Mn_2O_3 gespalten bzw. oxydiert, die entsprechende Restsubstanz sollte 88.52% sein, gefunden wurde 89%.

An der DTA Kurve existieren bei 185° und 265° endothermische, bei 440° exothermische Spitzen.

Schlußfolgerungen

1. Die besprochenen Komplexe zersetzen sich nicht auf gleiche Weise. Unsere Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.
2. Die Zersetzung beginnt erst über 100°. Die Niederschläge können folglich zu analytischen Zwecken bei 100° getrocknet werden.
3. Obwohl bei jedem Komplex über das Metallsulfid Metalloxid gebildet wird, ist die Zwischenphase, in welcher das basische Salz der Schwefelsäure entsteht, nicht bei jedem Komplex beobachtbar. Wenn die TG Kurve in der Endstufe eine Gewichtszunahme zeigt, die dann wieder in Gewichtsverlust übergeht, so bedeutet dies die sichtbare Existenz des basischen Salzes. Die Bildung dieser Intermediäre steht mit unseren Beobachtungen über die Sulfate im Einklang [2].

Literatur

1. B. LÓRÁNT und M. BOJTOR, *J. Thermal Anal.*, 2 (1970) 151.
2. B. LÓRÁNT, *Z. Anal. Chem.*, 219 (1966) 256.

RÉSUMÉ — Les auteurs ont suivi la décomposition thermique des complexes isoquinoléine-thiocyanate de cuivre(II), zinc(II) et manganèse(II) à l'aide d'un "Derivatograph". Le mode de décomposition des quatre complexes étudiés est pratiquement le même que celui que l'on a observé pour les complexes du nickel et du cobalt, dans une étude antérieure. Les complexes restent stables jusqu'à 100° et cette propriété peut être mise à profit pour les sécher. Les quatre complexes donnent des oxydes par l'intermédiaire des sulfures correspondants, bien que le produit d'oxydation intermédiaire mis en évidence par la courbe TG ne puisse pas être observé dans tous les cas.

ZUSAMMENFASSUNG — Verfasser untersuchten die thermische Zersetzung von Kupfer(II)-, Cadmium(II)-, Zink(II)- und Mangan(II)-Isochinolin-Rhodanidkomplexen mit dem Derivatographen. Die Zersetzung dieser vier Komplexe stimmte praktisch mit jener der bereits studier-

ten Nickel(II)- und Kobalt(II)-Komplexe überein, sie blieben während der Aufheizung bis 100° unverändert: diese Eigenschaft kann bei ihrer Trocknung verwertet werden. Obwohl alle vier Komplexe über das betreffende Metallsulfid Metalloxyde lieferten, konnte das intermediäre Oxydationsprodukt nicht in jedem Falle beobachtet werden. Über seine Gegenwart gibt die TG-Kurve Aufschluß.

Резюме — Исследован на дериватографе термораспад комплексов изохинолин-родана с медью (II), кадмием (II), цинком (II) и марганцем (II). Распад этих четырех комплексов практически совпадает с распадом ранее изученных двух комплексов. В ходе нагревания до 100° структура комплексов не изменяется, что полезно знать с точки зрения их сушки. Несмотря на то, что все четыре комплекса через сульфиды соответствующих металлов превращаются в окиси металлов, промежуточные соединения, являющиеся продуктами окисления, не всегда обнаруживаются. Кривая ТГ не указывает на их появление.