

## DERIVATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE THERMISCHE ZERSETZUNG VON PYRIDIN, ISOCHINOLIN, $\alpha,\alpha$ -DIPYRIDYL UND *o*-PHENANTHROLIN, BZW. BICHROMAT- ODER CHROMAT-ION ENTHALTENDEN METALLKOMPLEXEN

### I TEIL. KUPFER(II), NICKEL(II) UND KOBALT(II)-KOMPLEXE

BÉLA LÓRÁNT

*Institut für Lebensmittelkontrolle und Chemie der Hauptstadt\*, Budapest (Ungarn)*

(Eingegangen am 24. August 1972)

#### ABSTRACT

Complexes were prepared of copper(II), nickel(II), and cobalt(II) ions with pyridine, isoquinoline,  $\alpha,\alpha$  dipyridyl, or *o*-phenanthroline ligands and bichromate or chromate ions. The thermal decomposition of these complexes was investigated by means of the derivatograph and it was established how they can be used for analytical purposes.

#### ZUSAMMENFASSUNG

(1) Die Anfangstemperaturen der Zersetzungen steigen von den Pyridin-komplexen an bis zu den Phenanthrolinkomplexen, die ersten liegen nahe zu 100°C, die letzten schon über 200°C.

(2) Die Komplexe zersetzen sich zum grössten Teil in zwei Phasen, im allgemeinen wird in der ersten Stufe die Hälfte, in der anderen die zweite Hälfte entfernt.

(3) Einzelne, besonders die Isochinolinkomplexe existieren mit Basen statt Kristallwasser im Kristallgitter. Diese Basenmoleküle werden zu erst, noch vor den Liganden entfernt.

(4) Die Endprodukte sind im allgemeinen die den Ionen entsprechenden Metallsalze, aber auch weitere Zersetzungsprodukte waren beobachtbar.

(5) Die gefundenen Gewichtsverluste waren mit den berechneten in ziemlich guter Übereinstimmung, die eventuellen Fehler entstanden wegen den — oft — zu heftigen Reaktionen.

(6) Die Formel der Komplexe wurden mehrseitig geprüft, man darf diese als richtige akzeptieren.

(7) Die Komplexe sind zum analytischen Zweck geeignet, besonders die Bichromatkomplexe, von denen vor allem die Dipyridyl- und die Phenanthrolin-komplexe, da diese mit grösserer Genauigkeit fällbar sind, als die beiden anderen,

\*Direktor: Dr. Ing. Ödön Vajda; stellvertr. Direktor: Béla Lóránt.

und man diese bis zu einer höheren Temperatur ohne irgendwelche Zersetzung trocknen kann.

#### EINLEITUNG

Die Tatsache, dass verschiedene Metallionen in der Anwesenheit von Bichromation und Pyridin in Wasser unlösliche Komplexe bilden<sup>1</sup>, haben Spacu und seine Mitarbeiter als eine gravimetrische Methode für die analytische Chemie verwertet<sup>2,3</sup>. Den Pyridin-Bichromat Komplex des Kupfer(II)-ions hat Duval untersucht um festzustellen, wie dieser Komplex sich durch die Hitzeeinwirkung zersetzt<sup>4</sup>.

Auf Grund dieser Resultate haben wir untersucht, wie man ähnliche, andere Komplexe herstellen kann, welche von Pyridin, Isochinolin,  $\alpha,\alpha$ -Dipyridyl oder *o*-Phenanthrolin, als Liganden, bzw. von Dichromat-, oder Chromation aufgebaut sind, da nach unseren Vorversuchen auch das letzte Ion zur Komplexbildung geeignet ist. Die Untersuchungen ergaben, dass solche Komplexe mit den folgenden Metallione erhaltbar sind:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $(\text{UO}_2)^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , und  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Um zu entscheiden, ob die dem Lanthanion ähnlichen anderen Ionen zu solchem Zweck verwendbar sind, wird im Laufe unserer weiteren Untersuchungen festgestellt. Unsere weitere Zielsetzung war diese Komplexe auch mit dem Derivatograph zu untersuchen um von ihren thermischen Eigenschaften Kenntnisse zu erhalten.

#### EXPERIMENTELLES

Die Herstellungsmethode der Komplexe war die folgende: die wässrige Lösung der zu verwendenden organischen Base, oder ihres Salzes mit Salzsäure wurde mit der wässrigen Lösung des entsprechenden Metallions, nachfolgend mit der Lösung des Bichromat-, oder Chromations tropfenweise gemischt, bis ungefähr 80°C aufgewärmt, die ausgefallenen Niederschläge mit einem Glasfilter „G 4“ von der Mutterlauge befreit. Die Fällungen waren im allgemeinen quantitativ, die eventuelle Formel war aber von Fall zu Fall in Betracht zu ziehen, da die entsprechenden Komplexe, z.B. die Isochinolin-Komplexe der zweiwertigen Metallionen, nicht in jedem Fall in derselben Formel existierten. Wenn die Lösung des Metallions keinen Niederschlag mit dem Bichromat-, bzw. Chromation ergab, konnte die erwähnte Reihenfolge der Mischung verändert werden.

Die Farbe der Komplexe fiel im allgemeinen zwischen die Farbe des Metallions und des Bichromat-, bzw. Chromations. Im Falle der ungefärbten Metallionen waren die Komplexe orangengelb, oder gelb gefärbt. Nach den Tabellen 1–3 bleiben die Niederschläge mit der Ausnahme von zwei Komplexen bis zu einer höheren Temperatur als 100°C unverändert, deswegen konnten dieselben nach ihrer Filtrierung noch an dem Glasfilter in dem Trockenschrank gefahrlos getrocknet werden. Eine solche Gefahr würde sonst höchstens die Pyridinkomplexe bedrohen, die anderen,

besonders die Dipyridyl- und Phenanthrolinkomplexe erleiden eine wesentlich höhere Temperatur, ohne sich zu zersetzen.

Die richtige Zusammensetzung haben wir ähnlicherweise, wie die Perjodatkomplexe, geprüft<sup>5</sup>: zu der eingewogenen Menge des Komplexes haben wir verdünnte Schwefelsäure, und gleichzeitig Kaliumjodid gegeben, bzw. das freie Jod mit 0,1 N Natriumthiosulfatlösung bestimmt. Davon konnte man auf die Menge des Bichromat-, bzw. Chromations, nachfolgend auch auf die Komplexformel folgern. Im Falle des Kupferkomplexes war auch der Umstand zu erwägen, dass auch das Kupfer(II)-ion Jod frei macht. Bei den Pyridin- und Isochinolinkomplexen waren die durch die Titration erhaltenen Ergebnisse mit den berechneten gut übereinstimmend, bei den Dipyridyl- und Phenanthrolinkomplexe aber nur mit einem Fehler von ungefähr 10% (rel.), wahrscheinlich wegen der störenden Wirkung der Liganden.

Als eine weitere Kontrolle diente die Untersuchung mit dem Derivatograph: die erhaltenen und berechneten Daten (siehe die Tabelle) waren gut übereinstimmend. Um zu entscheiden, ob man eine neue Verbindung und nicht das Bichromat, oder das Chromat des Metallions erhalten hat, haben wir in jedem Falle die Chromat-, oder wo es möglich war, auch die Bichromatfällungen hergestellt, welche von den Komplexen abweichend waren, so wegen ihrer Farbe, wie wegen den Derivatogrammen.

Ein weiterer Beweis für die Existenz der Bichromatkomplexe war die beobachtete, bzw. die fehlende Reaktion des Bichromations mit dem Metallion; im allgemeinen blieb diese Reaktion aus.

Die Komplexe sind von explosivem Charakter; wegen dieser Eigenschaft waren die Derivatogramme unauswertbar, da während der Aufheizung eine bestimmte Stoffmenge wegen der Explosion aus dem Tiegel gestossen wurde. Dies zu vermeiden haben wir die Lösung, wie bei den Perjodatkomplexen<sup>5</sup> verwendet, d.h., den eingewogenen Stoff im Tiegel mit einer mehrfachen Menge des inerten Aluminiumoxyds gemischt, wodurch man mit Ausnahme einiger Komplexe gut auswertbare Ergebnisse erhalten konnte.

Die thermogravimetrischen Aufnahmen benötigten die folgenden Untersuchungsumstände: die Empfindlichkeit der Waage war 20 mg, die eingewogene Komplexmenge 20 mg, die Empfindlichkeit der DTG und DTA Galvanometer 1/10, aber auch 1/5 und 1/15. Um 600°C Endtemperatur zu erreichen wurde 4–6°C/min, für 900°C 9°C/min Aufheizungsgeschwindigkeit verwendet.

## ERGEBNISSE

### 1. Kupferkomplexe

Die Farben, die Formel und die wichtigsten Zersetzungsdaten haben wir in der Tabelle 1 zusammengestellt. Dementsprechend bleiben alle Kupferkomplexe bis über 100°C stabil. Alle diese Komplexe zersetzen sich in zwei nacheinander folgenden Phasen, mit der Ausnahme des Isochinolin-Bichromat Komplexes, welche Verbindung im Kristallgitter statt Kristallwasser ein Isochinolinmolekül enthält und in drei Stufen abgebaut wird. In der ersten Phase wird die Hälfte der Liganden, in der

zweiten die andere Hälfte entfernt, beim Isochinolinkomplex ist aber die zweite Phase zerteilt, mit je einem Isochinolinmolekül, in der ersten Phase werden aber drei Moleküle entfernt.

Charakteristisch ist, dass die exotherme DTA Kurventeile beim Pyridin und Isochinolin Komplex spitzig sind, bei dem Dipyridyl- und Phenanthrolinkomplex sind sie aber verflacht, obwohl bei den Chromatkomplexen mehrspitzig.

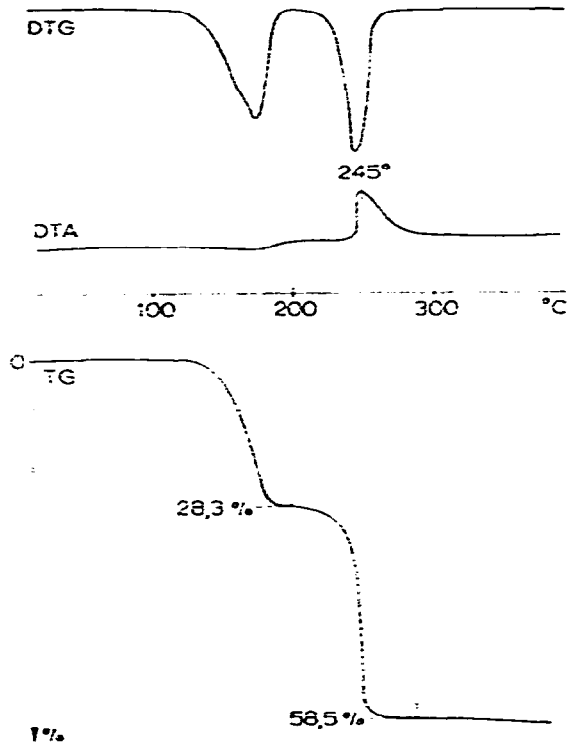
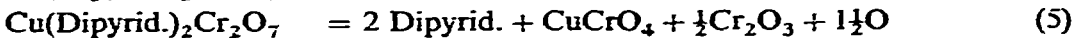
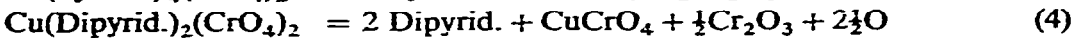


Abb. 1. Derivatogramm von  $\text{Cu(Pyridin)}_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Die Komplexe zersetzen sich nach den folgenden Gleichungen:



Die Gleichungen bezeichnen die Zersetzungen der entsprechenden Komplexen, sind aber Typgleichungen für die anderen. Nach diesen Gleichungen erhält man die freien Liganda und Kupfer(II)-bichromat, oder -chromat. Das Bichromatkomplex des Dipyridyls ergab aber wahrscheinlich wegen Reduktion—statt Kupferbichromat—nur das Chromat mit der Bildung von Chrom(III)-oxyd und freiem Sauerstoff, welcher natürlich zur Oxydation benützt wurde.

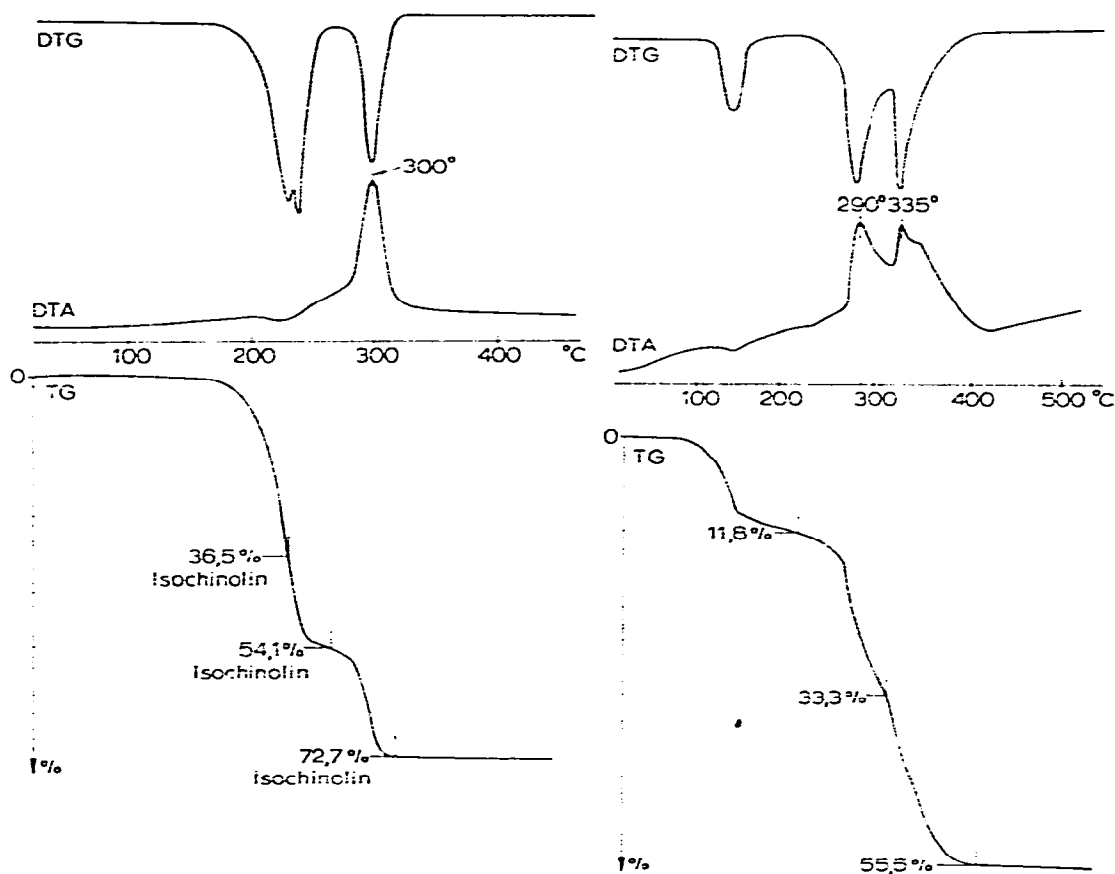


Abb. 2 (links). Derivatogramm von  $\text{Cu}(\text{Isochinolin})_4\text{Cr}_2\text{C}_7$ .

Abb. 3 (rechts). Derivatogramm von  $\text{Cu}(\text{Dipyridyl})_2(\text{CrO}_4)_2$ .

Beim Pyridin–Bichromatkomplex liess sich die Explosion, trotz dem, dass man den Komplex mit Aluminiumoxyd gemischt hat, nicht vermeiden, deshalb wurde der Gewichtsverlust grösser, als berechnet. Die Explosionen erfolgten sonst um 230–250 °C.

## 2. Nickelkomplexe

Über diese Verbindungen erhält man eine Übersicht von der Tabelle 2. Nach diesen Daten sind die Nickelkomplexe ähnlicherweise stabil, wie die Kupferkomplexe, mit der Ausnahme des Pyridin–Chromat Komplexes, welcher sich von 80 °C an zu zersetzen begann. Auch diese Verbindungen erhielten „Kristallisochinolin“, u. zw. von den Bichromatkomplexen die Isochinolinverbindung, der Pyridinkomplex aber „Kristallpyridin“; in dem ersten existiert ein Basemolekül, im zweiten nur ein halb. Eine ebensolche Verbindung ist der Dipyridyl–Chromatkomplex mit einem Molekül von Dipyridyl. Während der Zersetzung der beiden Dipyridyl und bei dem Phenanthrolin–Chromat Komplex fand man keine erste Phase, ihre Liganden wurden in einer Stufe entfernt. Das Endprodukt war bei den Bichromaten das  $\text{NiCr}_2\text{O}_7$ , aber

TABELLE I

Formel	Farbe	Anfang der Zerset- zung (°C)	Ende der ersten Phase (°C)	Gewichts- verlust (%)		Ende der zweiten Phase (°C)	Gewichts- verlust (%)		Spitzen der DTA Kurve (°C)	Gewichtsverlust in der Zwischenphase (%)	
				ber.	gef.		ber.	gef.		ber.	gef.
$\text{Cu}(\text{Pyridin})_4\text{Cr}_2\text{O}_7$	gelblich grün	130	196	26,6	28,3	285	53,2	58,5*	245	54,1	54,1
$\text{Cu}(\text{Isochinolin})_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{Isochin.}$	bräunlich grün	160	270	41,7	36,5	320	72,7	69,7	300		
$\text{Cu}(\text{Dipyridyl})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	olivgrün	170	295	26,4	28,3	360	52,8	50,7	300		
$\text{Cu}(\text{Phenanthrolin})_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	olivgrün	230	335	28,15	26,8	400	56,3	56,6	360		
$\text{Cu}(\text{Pyridin})_4(\text{CrO}_4)_2$	rostbraun	145	200	25,85	25,9	300	51,7	55,1	180, 250		
$\text{Cu}(\text{Isochinolin})_4(\text{CrO}_4)_2$	olivgrün	195	250	31,8	30,0	325	63,7	55,7	255		
$\text{Cu}(\text{Dipyridyl})_2(\text{CrO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	bräunlich grün	230	325	22,95	21,5	410	45,9	43,7	290, 335		
$\text{Cu}(\text{Phenanthrolin})_2(\text{CrO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	bräunlich grün	250	350	25,3	22,0	410	50,7	44,1	290, 320, 385		

\* Explosion.

TABELLE 2

Formel	Farbe	Anfang der Zerset- zung (°C)	Ende der ersten Phase (°C)	Gewichts- verlust (%)		Ende der zweiten Phase (°C)	Gewichts- verlust (%)		Spitzen der DTA Kurve (°C)	Gewichtsverlust in der Zwischenphase (%)	
				ber.	gef.		ber.	gef.		ber.	gef.
Ni(Pyridin) <sub>4</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·½Pyridin	gelb	130	260	33,44	34,3	340	53,5	55,6	290		
Ni(Isochinolin) <sub>4</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·Isochin.	gelb	130	300	65,4	61,1	380	82,0	80,5	350		
Ni(Dipyridyl) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·Dipyridyl	orangengelb	200	—	—	—	405	63,0	64,7	365		
Ni(Phenanthrolin) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	orangengelb	260	310	28,35	24,0	400	56,7	59,5	325		
Ni(Pyridin) <sub>4</sub> CrO <sub>4</sub>	graulich gelb	80	200	32,2	30,8	290	64,4	59,5	260	48,3	43,9
Ni(Isochinolin) <sub>4</sub> CrO <sub>4</sub>	grünlich gelb	140	245	56,1	59,2	375	74,7	76,0	330		
Ni(Dipyridyl) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ·Dipyridyl	rostbraun	265	—	—	—	360	61,7	58,2	330		
Ni(Phenanthrolin) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ?	braun	230	—	—	—	400	—	—	310		

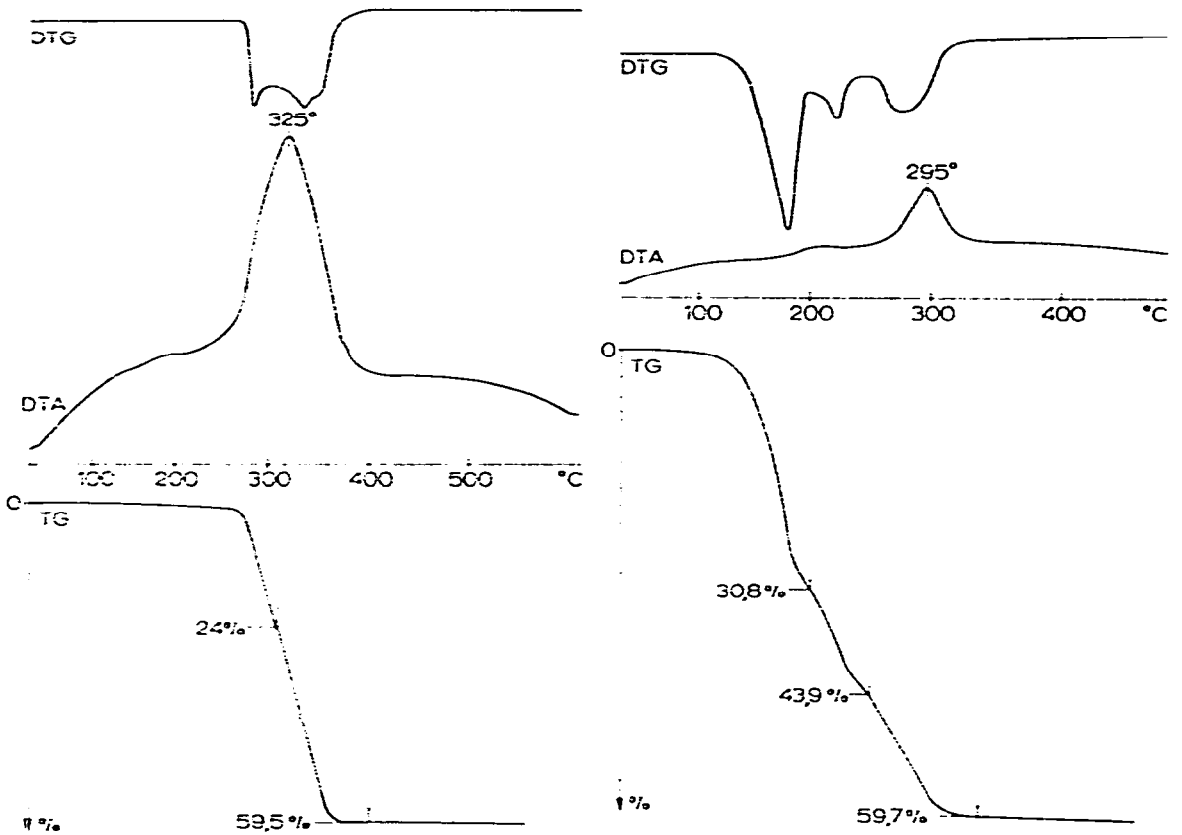


Abb. 4 (links). Derivatogramm von  $\text{Ni}(\text{Phenanthrolin})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Abb. 5 rechts). Derivatogramm von  $\text{Ni}(\text{Pyridin})_4\text{CrO}_4$ .

beim Pyridinkomplex das Gemisch von  $\text{NiCrO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Die Chromatkomplexe ergaben  $\text{NiCrO}_2$ , mit der Ausnahme der Phenanthrolinverbindung, deren Formel bisher nicht richtig bestimmt werden konnte. Die Zersetzungen verliefen sonst nach den Gleichungen der Kupferkomplexe. Die DTA Kurve des Dipyridyl-Bichromat Komplex war—obwohl exotherm, aber—verflacht, die anderen in der exothermen Zersetzungreaktion nadelförmig spitzig.

### 3. Kobaltkomplexe

Ähnlich, wie der Nickelkomplex, beginnt auch von den Kobaltverbindungen der Pyridinkomplex sich bei der niedrigsten Temperatur, schon von  $70^\circ\text{C}$  an zu zersetzen. Von den Bichromat und Chromatkomplexen zersetzen sich der Dipyridyl und der Phenanthrolinkomplex einphasisch, ähnlich, wie den Pyridin-Chromat Komplex, die anderen zweiphasisch. Die Gleichungen sind mit den schon erwähnten identisch, nur der Phenanthrolin-Bichromat Komplex zersetzt sich nach der Gleichung:





TABELLE 3

Formel	Farbe	Anfang der Zersetzung (°C)	Ende der ersten Phase (°C)	Gewichts- verlust (%)		Ende der zweiten Phase (°C)	Gewichts- verlust (%)		Spitzen der DTA Kurve (°C)	Gewichtsverlust in der Zwischenphase (%)	
				ber.	gef.		ber.	gef.		ber.	gef.
Co(Pyridin) <sub>4</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	graulich braun	130	200	26,8	26,2	300	53,6	53,5	270		
Co(Isochinolin) <sub>4</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·Isochin.	hell braun	130	270	56,16	59,2	305	70,2	68,7	300, 310		
Co(Dipyridyl) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	hell braun	180	—	—	—	340	53,1	51,8	300		
Co(Phenanthrolin) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	graulich braun	100	—	—	—	370	64,2*	63,5*	320		
Co(Pyridin) <sub>4</sub> CrO <sub>4</sub>	rötlich braun	70	—	—	—	260	64,3	65,9	300		
Co(Isochinolin) <sub>4</sub> CrO <sub>4</sub> ·Isochin.	rötlich braun	150	250	45,7	47,1	360	78,7	77,9	330	62,8	59,1
Co(Dipyridyl)(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	rostbraun	175	—	—	—	320	34,9	38,9	290		
Co(Phenanthrolin) <sub>2</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	rostbraun	210	—	—	—	480	56,0	55,3	380		

\* Bis CoO + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

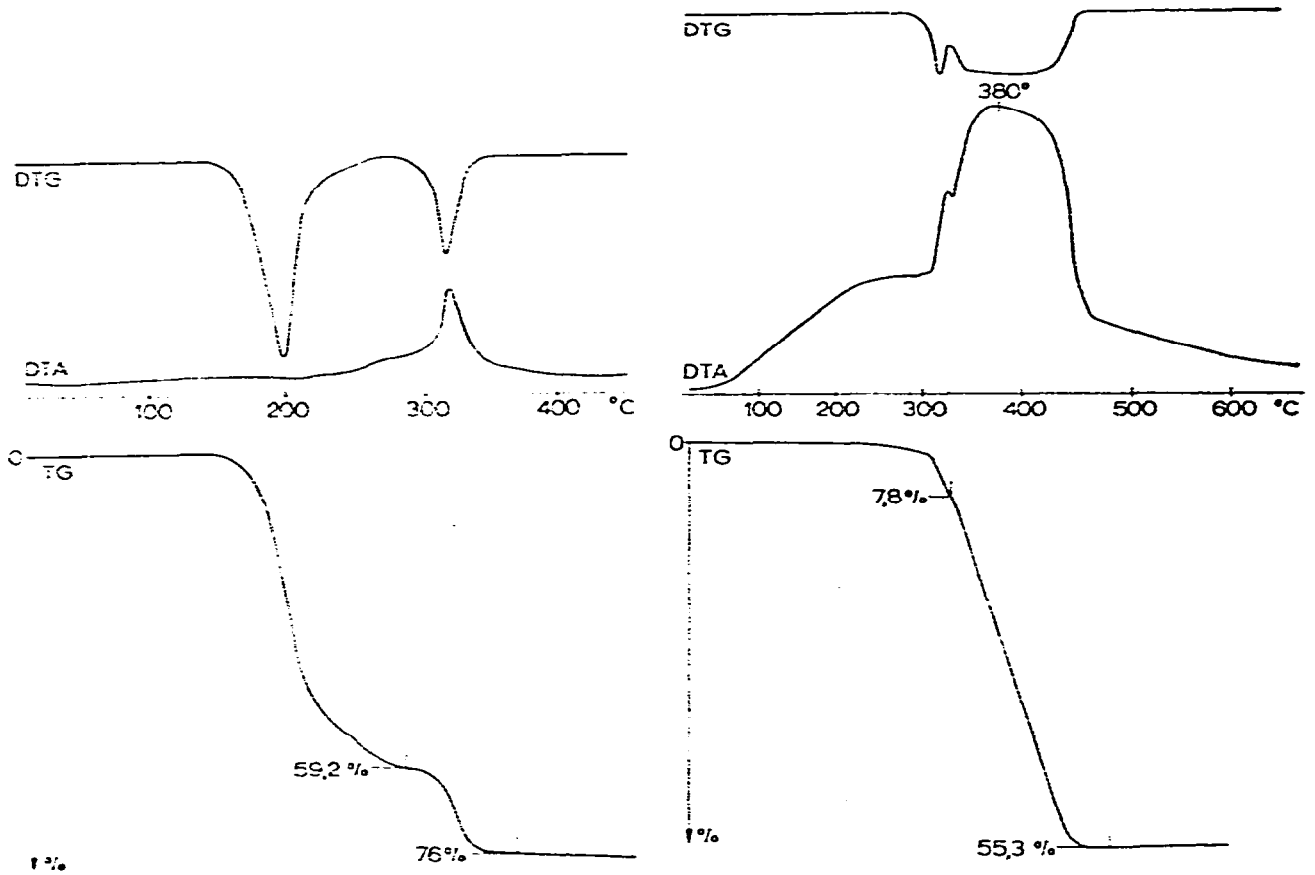


Abb. 6 (links). Derivatogramm von  $\text{Ni}(\text{Isochinolin})_4\text{CrO}_4$ .

Abb. 7 (rechts). Derivatogramm von  $\text{Co}(\text{Phenanthrolin})_2(\text{CrO}_4)_2$ .

Die DTA Kurven sind denselben der Nickelkomplexe ähnlich. Jede Kurven sind nadelförmig spitzig, nur die Phenanthrolinkomplexe, und besonders der Chromatkomplex ergaben „dickere“, oben rundbeendete, exotherme Spitzen (Abb. 7). Beide Isochinolinkomplexe enthalten „Kristallisochinolin“. Im gegenteil mit den Nickelkomplexen existieren in den Chromatkomplexen zwei Chromationen, ebenso, wie in den Kupferkomplexen.

#### LITERATUR

- 1 S. H. C. Briggs, *Z. Anorg. Chem.*, 56 (1908) 254.
- 2 G. Spacu und J. Dick, *Z. Anal. Chem.*, 76 (1929) 273.
- 3 P. Spacu, *Z. Anal. Chem.*, 115 (1939) 423.
- 4 C. Duval, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, 2. Auflage, Elsevier, Amsterdam-London-New York, 1963, S. 398.
- 5 B. Lóránt, *Proc. 3rd. Int. Congr. Thermal Analysis, Davos, 1971*, im Druck.