

THERMOANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIET DER KOMPLEXCHEMIE*

GYÖRGY LIPTAY

Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Technischen Universität, 1512 Budapest (Ungarn)

(Eingegangen am 5. November 1975)

ABSTRACT

This work deals on the one hand with the application of thermal analysis with regards to its use in the chemistry of complex compounds, and on the other hand this paper gives a summary of the results achieved in the field of chemistry of complex compounds.

ZUSAMMENFASSUNG

Diese Arbeit befasst sich einerseits mit der Anwendbarkeit der Thermoanalytik im Hinblick auf ihre Verwendung in der Komplexchemie und gibt andererseits eine Zusammenfassung der auf dem Gebiet der Komplexchemie erzielten Ergebnisse.

EINLEITUNG

Die beim Erhitzen eines Systems eintretenden Umwandlungen können mit Hilfe verschiedener Methoden nachgewiesen werden. Der Nachweis kann auf der Veränderung und Messung einer Eigenschaft des Stoffes, bzw. auf dem Vergleich mit einer Referenzsubstanz beruhen.

In der Tabelle 1 sind die untersuchten Eigenschaftsänderungen, die Namen der Untersuchungsmethoden und deren Abkürzungen angegeben und eine Aussage gemacht, ob mit der Methode eine chemische oder physikalische Veränderung zu verfolgen ist.

METHODEN, DIE AUF ÄNDERUNG EINER EIGENSCHAFT BERUHEN

Untersuchung der Gewichtsänderung

In der Substanz können bei Erwärmung zahlreiche chemische und physikalische Phänomene auftreten, die mit einer Gewichtsänderung verbunden sind, die durch die Thermogravimetrie erfasst werden können.

Zur Auswertung der TG-Kurven von integriertem Charakter, zur Trennung der sich oft überlappenden Vorgänge, was bei der thermischen Untersuchung von

*Vorgetragen am 1. Symposium der Gesellschaft für Thermische Analyse am 23.–24. Juni 1975 an der Gesamthochschule Kassel als Plenarvortrag.

TABELLE 1
EIGENSCHAFTSÄNDERUNGEN
Ohne Referenzsubstanz messbar.

			<i>Änderung</i>	
			<i>Phys.</i>	<i>Chem.</i>
Gewicht	Thermogravimetrie	TG	—	× ×
Gasförmige Zersetzungsprodukte				
Volumen	Gasvolumetrie	GE	—	×
Druck	Gasmanometrie	TMA	—	×
Wärmeleitfähigkeit	Gasentwicklungsanalyse	EGA	—	×
Konzentration	durch Titration durch Massenspekt.	Kontinuierliche Titration	—	× ×
		Massenspekt.		
	durch IR	Thermoanalyse	MTA	—
Volumen	Dilatometrie	TD	×	×
Magnetische Suszeptibilität	Thermomagnetometrie		×	×
Elektrische Leitfähigkeit	Elektrothermische Analyse	ETA	×	×
Optische				
Betrachtung	Erhitzungsmikroskopie		×	(×)
Reflexionsspektrum	Reflexionsspektroskopie [°]	RS	(×)	(×)
Röntgenspektrum	Dynamische spektroskopie	DRS	×	×
	Hochtemperatur Röntgenographische Analyse [°]		×	×
			×	×
(Referenzsubstanz bezogen auf eine)				
	Differentialthermoanalyse	DTA	×	×
	Differential kalorimetrie	DSC	×	×
	Dilatometrie	TD	×	×

—, nicht nachweisbar; × ×, quantitative Auswertung möglich; ×, nachweisbar; (×), bedingt nachweisbar; °, diskontinuierlich messbar.

Komplexverbindungen sehr oft der Fall ist, sowie zur Steigerung der Auswertungsgenauigkeit wurde das Problem der Derivierung gleichzeitig mit der Aufnahme der TG-Kurve erstmalig von Paulik-Paulik-Erdey unter Verwendung des Induktionsprinzips gelöst¹, dem dann auch andere Lösungen folgen. Die DTG ist also keine selbständige, neue Methode, sondern ein gut verwendbares Hilfsmittel zur Auswertung der TG-Kurve.

Untersuchung von gasförmigen Zersetzungsprodukten

Bei der thermischen Zersetzung der Komplexverbindungen entstehen in den meisten Fällen auch gasförmige Produkte. Der Gedanke liegt nahe, die thermische Zersetzung der betreffenden Probe auch aufgrund der Eigenschaften des gasförmigen Zersetzungsproduktes zu untersuchen.

Ausser der in Zeitabständen durchgeführten Prüfung der aufgefangenen gasförmigen Produkte haben sich in Bezug auf die verschiedenen Lösungen mehrere Arten von dynamischen Methoden entwickelt.

Unter diesen Methoden sei die Bestimmung der Konzentration der sich entwickelnden Gase mittels Titration genannt. Dabei werden die bei gleichmässiger Temperaturerhöhung sich entwickelnden Gase mit einem inerten Trägergas überspült, absorbiert und kontinuierlich titriert². Aus Komplexen entweichendes Wasser, Ammoniak, Halogene, Kohlendioxid, usw. können verfolgt und bestimmt und ihre Menge Funktion der Temperatur dargestellt werden. Diese Methode ergänzt sehr gut die TG-Kurve, welche die im Laufe der Zersetzung zurückbleibende Stoffmenge misst, während mit der kontinuierlichen Titration die Menge eines der entweichenden Gase bestimmt werden kann. Diese Methode ist besonders in den Fällen mit Erfolg zu verwenden, in denen zwei Komponenten, z.B. Wasser und Ammoniak simultan entweichen. Ein Adapter, mit dem eine Komponente der entweichenden Gase bestimmt werden kann, wurde auch zu dem Derivatograph konstruiert³.

Untersuchung der magnetischen Suszeptibilität der Probe (Thermomagnetische Untersuchungen)

Bei ferromagnetischen Stoffen und bei einem Teil der paramagnetischen Stoffe liefert auch die Änderung der magnetischen Suszeptibilität wertvolle Daten über die Eigenschaften der Probe. Die in Abhängigkeit der Temperatur dargestellten magnetischen Suszeptibilitätswerte ergeben die thermomagnetischen Kurven.

Auf Leitfähigkeitsmessung beruhende Methoden

Mit der Änderung der Temperatur ändert sich auch der Wert der elektrischen Leitfähigkeit bzw. des elektrischen Widerstandes. Unter Verwendung einer Gleichstrom- oder Wechselstrombrücke und eines geeigneten Registrierapparates können mit dieser kontinuierlichen Methode besonders Phasenumwandlungen vorteilhaft untersucht werden.

Beobachtung der Änderungen der Probe mittels optischen Methoden

Unter den optischen Methoden ist die visuelle Beobachtung, die oft mit einem Heitzmikroskop vorgenommen wird, die einfachste. Dabei können Formveränderungen und Phasenumwandlungen verfolgt werden.

Zur Untersuchung von Komplexverbindungen wird die diskontinuierliche Reflex-Spektroskopie (RS) besonders vorteilhaft verwendet. Das Prinzip der Methode ist, dass die Reflexion der bei unterschiedlichen Temperaturen erhitzten Proben in einem dazu geeigneten Wellenlängenbereich bestimmt wird. Aus dem Vergleich der Änderungen der bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Spektren kann auf die in den Proben erfolgten Umwandlungen gefolgert werden.

Bei der dynamischen Reflex-Spektroskopie (DRS) wird zunächst eine geeignete Wellenlänge ausgewählt, bei der sich die relative Intensität des reflektierenden Lichtes ändert und die Intensitätsänderung wird bei kontinuierlicher Aufheizung registriert.

Für die Untersuchung von Komplexverbindungen werden oft auch Röntgenuntersuchungen verwendet. Diese Untersuchungen können die Bestimmung der Eigenschaften der zu untersuchenden Probe, oder auch die Bestimmung der bei niedrigen oder hohen Temperaturen sich bildenden oder verschwindenden Phasen betreffen.

METHODEN DIE AUF DIE EIGENSCHAFTSÄNDERUNG GEGENÜBER EINER REFERENZSUBSTANZ BERUHEN

Differentialthermoanalyse

In der Probe können sich bei Erwärmung auch solche unter Enthalpieänderung vor sich gehende Umwandlungen abspielen, bei denen keine Gewichtsänderung auftritt. Mit Hilfe der Differentialthermoanalyse können auch diese unter Enthalpieänderung ablaufenden Prozesse verfolgt werden. Die Methode kann auch zu quantitativen Bestimmungen gut verwendet werden.

Differential-Scanning-Kalorimetrie

Die in den letzten Jahren sich verbreitete Differential-Scanning-Kalorimetrie von hoher Genauigkeit wird stets öfter für Wärmemengenbestimmung verwendet. Das Arbeitsprinzip weicht von dem der DTA ab und die thermoanalytische Anwendung der Methode wurde durch die Verwendung moderner elektronischer Prinzipien ermöglicht.

Die Empfindlichkeit der Methode ist gross und sie wird besonders zur Untersuchung von unter kleinen Enthalpieveränderungen sich abspielenden Phasenumwandlungen, zur Bestimmung von Schmelzwärme, spezifische Wärme und Reinheit der Drogen verwendet.

ZUSAMMENGESETZTE UNTERSUCHUNGSMETHODEN

Die Eigenschaften der Komplexverbindungen werden mit den erwähnten monofunktionellen Methoden auch einzeln untersucht. Von immer grösserer Bedeutung sind jedoch die kombinierten Methoden, bei denen simultan zwei oder mehrere Methoden verwendet werden.

In der Mehrzahl der Fälle, in der technisch am einfachsten löslichen Weise, kombiniert man das DTA -Verfahren mit einer der erwähnten Methoden, wobei man eine ausführliche Information über die Eigenschaften des Komplexes enthält. Die meisten Informationen bekommt man bei gleichzeitiger Anwendung der DTA- und der TG-Verfahren. Die Kombination wurde mit dem Derivatograph vorteilhaft gelöst, wobei man gleichzeitig auch die derivierte thermogravimetrische Kurve registriert.

ERGEBNISSE VON THERMOANALYTISCHEN UNTERSUCHUNGEN IN DER KOMPLEXCHEMIE

In der anwachsenden Literatur der Thermoanalyse sind viele Veröffentlichungen über die auf dem Gebiet der Komplexchemie erzielten Ergebnisse zu finden. Es ist jedoch festzustellen, dass die thermoanalytischen Methoden nur zur Lösung von einzelnen aktuellen Problemen herangezogen werden. Dies liegt daran, dass diese Methoden noch nicht allgemein verbreitet sind und allein noch keine in jeder Beziehung verlässliche Ergebnisse liefern. Es gibt daher heute noch nicht viele Forschungsgruppen, die die thermischen Methoden in der komplexchemischen Forschung ständig anwenden.

Eine der ersten Forschungsgruppen arbeitete in Klosternburg und beschäftigte sich mit der Untersuchung von Amminkomplexen⁴. Sie zeigte, dass die Thermogravimetrie vor allem in der Forschung von gemischten Komplexen sehr gut brauchbar sei. Über ihre Forschungen, die dann auch auf Komplexe anderen Typs, sowie auf kinetische Untersuchungen erweitert wurden, berichten zahlreiche Publikationen.

Viele wertvolle Ergebnisse auf dem Gebiet der Komplexchemie stammen von der Schule von Wendlandt. Neben der Thermogravimetrie wurden systematisch auch differenzthermoanalytische und gasvolumetrische Untersuchungen durchgeführt, die oft durch thermomagnetische und Röntgendiffraktions-Untersuchungen durch dynamische Reflex-Spektroskopie und massenspektrometrische Aufnahmen ergänzt wurden. Sie berichten in ihren Arbeiten ausser von den thermischen Eigenschaften oft auch über die Kinetik der Zersetzung und über die Bestimmung der Aktivierungsenergie. Unter dem Titel *Die thermische Zersetzung von Metallkomplexen* veröffentlichten sie zwischen 1961 und 1968 18 Arbeiten über ihre Forschungen in der Zeitschrift *J. Inorg. Nucl. Chem.* Ausser dieser Serie erschienen noch mehrere Publikationen in der genannten und in anderen Zeitschriften. Ein Teil der Ergebnisse wurde auch in Wendlandt's Monographie mitgeteilt⁵.

Auch in Ungarn arbeitet eine Forschungsgruppe auf dem Gebiet der simultanen Thermoanalyse, unter Verwendung des Derivatographen. Diese Gruppe hat auch in der komplexchemischen Forschung bedeutende Ergebnisse erzielt.

Im folgenden wird über einige dieser Forschungsergebnisse berichtet.

ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DER THERMISCHEN STABILITÄT UND DER GLEICHGEWICHTSSTABILITÄT DER KOMPLEXE⁶

Im Laufe der Arbeit ergab sich die Frage, wie und in welchem Masse ist die thermische Stabilität eines Metallkomplexes von seiner thermodynamischen Stabilität abhängig.

Die thermische Stabilität eines Komplexes wird in erster Linie dadurch bestimmt, welche Bindung im Komplex beim Temperaturanstieg zuerst aufgespalten wird. Wenn der erste Schritt der Zersetzung die Aufspaltung der Bindung zwischen dem Zentralion und dem Donatoratom ist, hängt die thermische Stabilität von der

Stärke dieser Bindung, also von der Stabilität des Komplexes ab. In solchen Fällen wird die thermische Stabilität von der Struktur des Komplex-Moleküls, von sterischen Faktoren und Substituenten in solchem Grade beeinflusst, wie diese die Stärke der kovalenten Bindung und dadurch die Komplexstabilität ändern. Solche Zersetzung kommt bei den Komplexen von leicht flüchtigen Liganden, oder beim Erhitzen schon an relativ niedrigen Temperature bei flüchtigen Liganden (z.B. bei Ammin-, Pyridin- und Aquokomplexen) zustande.

Die thermische Zersetzung von Chelatkomplexen erfolgt meist auf anderem Wege, der Chelatring spaltet nämlich nur selten bei der koordinativen kovalenten Bindung auf. So übt die Komplexstabilität (die Stärke der koordinativen Bindung) auf die thermische Stabilität des Chelatkomplexes nur in dem Masse eine Wirkung aus, in welchem sie die Stärke der zuerst aufgespaltenen Bindung beeinflusst. Die Stärke der koordinativen kovalenten Bindung (Grad der Kovalenz) beeinflusst nämlich die anderen Bindungsstärken im Chelatring und somit auch die thermische Stabilität des Chelats. Dieser Effekt kann aber nur bei solchen Komplexen untersucht werden, in denen also die Änderung der anderen Bindungsstärken nur von der unterschiedlichen Stärke der koordinativen Bindung verursacht wird. Bei den Untersuchungen auf diesem Gebiet wurden Vergleiche zwischen den thermischen und Gleichgewichts-Stabilitätskonstanten von solchen Komplexen gezogen, die alle aus dem gleichen Liganden und aus Metallen gleichen Oxydationsgrades aus der gleichen Periode des Periodensystems bestanden, die also alle eine analoge Zusammensetzung hatten.

Zur Untersuchung der Eigenschaften von Verbindungen mit koordinativer kovalenter Bindung wurde die thermische Zersetzung der gemischten Pyridin-Rhodanid-Komplexe verfolgt⁷. Die Spitztemperaturen, die die Abspaltung der Liganden unter gegebenen Versuchsbedingungen kennzeichnen, sind in Tabelle 2

TABELLE 2

DERIVATOGRAPHISCHE SPITZTEMPERATUREN DER
PYRIDIN-RODANID-MISCHKOMPLEXE DER ÜBERGANGSMETALLEN

Zentralatom (M)	$Mpy_4(SCN)_2$	$Mpy_3(SCN)_2$	$Mpy_2(SCN)_2$	$Mpy(SCN)_2$
Ni(II)	190	—	280	—
Co(II)	180	(210)	270	370
Mn(II)	130	—	240	—
Zn(II)	—	—	280	—
Cd(II)	—	—	260	320
Cu(II)	—	—	200	—

zusammengestellt. Für den Zusammenhang zwischen der thermischen Stabilität des Komplexes und der Stärke der Metall-Pyridin-koordinativen Bindung können aus Tabelle 2 die folgenden Feststellungen gemacht werden:

1. Die ersten zwei Pyridin-Liganden werden bei immer höheren Temperaturen abgespalten, entsprechend der von Irwing-Williams aufgestellten Stabilitätsreihe: $Mn \ll Co < Ni$.

2. Diese Regelmässigkeit kann auch beim gemischten Cadmium-Zink-Komplex beobachtet werden. Die Komplexverbindung des Kupfers kann in die obige Reihe nicht eingegliedert werden, da ihre thermische Zersetzung einen von den anderen untersuchten Komplexen abweichenden Verlauf hat.

Es sei erwähnt, dass ähnliche Untersuchungen mit Dipyridin-rhodaniden auch von Bowman and Rogers⁹ durchgeführt worden sind, und dass die Tendenz ihrer Ergebnisse mit der in dieser vorliegenden Arbeit in Einklang steht.

Die derivatographische Untersuchung von gemischten Pyridin-Komplexen bestätigt also die Tatsache, dass die thermische Stabilität dieser Komplexe mit steigenden Gleichgewichts-Stabilitätskonstanten zunimmt. Dies kann damit erklärt werden, dass beim Erhitzen zuerst die Bindung zwischen dem Zentralatom und dem Stickstoff-Donatoratom des Pyridins aufgespalten wird. So geht die Zunahme dieser Bindungsstärke, was der Zunahme der Komplex-Stabilitätskonstanten entspricht, mit einer Zunahme der thermischen Stabilität verbunden.

Die bei der Untersuchung von Chelatkomplexen erzielten Ergebnisse⁹ sind in Tabelle 3 zusammengestellt, in der auch die Anfangstemperaturen der Zersetzung sowie die Logarithmen der Produkte der Komplex-Gleichgewichtskonstanten angeführt sind.

TABELLE 3

DIE ANFANGSTEMPERATUR DER TERMISCHEN ZERSETZUNG IN EINIGEN ÜBERGANGSMETALL-OXIM-CHELATEN UND DER LOGARITHM IHRES KOMPLEX-MULTIPLIZIERTEN

	<i>Der Anfang der Zersetzungs- temperatur (°C)</i>	<i>lg β₂</i>	<i>Das Medium der Gleichgewichts- messungen</i>
Cuprum(II)-salycil-aldoxim	170	21,5	75% dioxan
Ferrum(II)-salycil-aldoxim	190	16,7	75% dioxan
Nickel(II)-salycil-aldoxim	240	14,3	75% dioxan
Nickel(II)-nitro-salycil-aldoxim	185	13,8	75% dioxan
Ferrum(II)-nitro-salycil-aldoxim	260	12,5	75% dioxan
Cuprum(II)-dimethyl-glioxim	160	23,5	50% dioxan
Nickel(II)-dimethyl-glioxim	290	21,7	50% dioxan
Cuprum(II)-nioxim	130	25,7	50% dioxan
Nickel(II)-nioxim	240	22,45	50% dioxan
Cuprum(II)-furyldioxim	190	18,6	75% dioxan
Nickel(II)-furyldioxim	210	14,1	75% dioxan

Aus den Daten ist zu ersehen, dass mit ständiger Zunahme der Stabilitätskonstanten von Komplexen des gleichen Liganden mit verschiedenen Metallen die

Temperatur der Zersetzung sinkt. Die Zunahme der Stärke der koordinativen Bindung Metall-Donatoratom ist also mit der Verminderung der thermischen Stabilität des Komplexes verbunden.

In den geprüften Systemen beginnt die thermische Zersetzung, wie dies aus dem Gesagten hervorgeht, mit der Aufspaltung nicht der koordinativen, sondern einer anderen Bindung des Chelatringes. Die Zunahme der koordinativen Bindungsstärke, das heisst die stärkere Koordination des freien Elektronenpaares des Donatoratoms zum Zentralatom, verursacht eine Schwächung jener Bindung im Chelatring, die beim Erhitzen als erste aufgespaltet wird.

Zu bemerken ist, dass diese Regelmässigkeit nur bei Komplexen mit dem gleichen Liganden beobachtet werden kann, da die Struktur bei den Chelatkomplexen von grösserer Bedeutung ist, als dies bei den koordinativen Komplexen der Fall ist.

DIE ANWENDUNG DER ERGEBNISSE DER THERMOANALYSE AUF DAS BEISPIEL DER ZERSETZUNG VON EINIGEN GEMISCHTEN KOMPLEXEN

Zersetzung von $Ni(Py)_4(SCN)_2$ und die Untersuchung der Zersetzungsprodukte¹⁰

Nach früheren Untersuchungen und auch nach den von anderen Autoren geben die gemischten Tetrapyridinat-Komplexe beim Erhitzen die Pyridin-Liganden in mehreren Schritten ab.

In den Komplexen mit tetraedrischer bipyramidaler Symmetrie sind die Pyridin-Liganden in den vier äquivalenten Koordinationsstellen mit gleicher Stärke an das Zentralatom gebunden und sind als äquivalent zu betrachten. Die beim Erhitzen eintretende Differenzierung könnte auf mehrere Grundeffekte zurückgeführt werden.

(a) Mit der Abspaltung der ersten Liganden nimmt die partielle positive Ladung des Zentralatoms zu. Demzufolge werden die zurückgebliebenen Pyridin-Liganden stärker gebunden, als dies im ursprünglichen gemischten Tetrapyridinat-Komplex der Fall war.

(b) Die Abspaltung der ersten zwei Pyridin-Liganden kann mit der Veränderung der Stereochemie des Komplexes einhergehen. So erhält die Bipyridinatverbindung eine Tetraeder-Symmetrie, was zur Differenzierung der ursprünglich äquivalenten Pyridin-Liganden führen kann.

(c) Bei Abspaltung der ersten beiden Pyridine können die Sulfuratome der aus den Nachbar-Komplexmolekeln stammenden Rhodanide die freien Koordinationsstellen einnehmen. Infolge dessen verbinden sich mehrere Dipyridinat-Teilchen durch Rhodanid-Brücken. Der so entstandene mehrkernige Komplex hat eine deformierte Oktaeder-Symmetrie.

Zur Klärung dieser Fragen wurde zunächst die vier Pyridin enthaltenden gemischten Komplexe hergestellt und nachfolgend mit dem Derivatographen untersucht. Diese Komplexe sind die folgenden: Ni(II)-, Co(II)- und Mn(II)-rhodanid.

Abbildung 1 zeigt das aufgenommene Derivatogramm eines gemischten Komplexes, das Derivatogramm von $Ni(Py)_4(SCN)_2$.

Aus der Kurve ist Folgendes zu ersehen:

(a) Die Zersetzung des Komplexes erfolgt in zwei, von einander getrennten Schritten, was auch in der TG-Kurve beobachtet werden kann. Die Gewichtsabnahme bei den zwei Zersetzungsstufen beträgt 32,2 bzw. 32,1 %.

(b) Mit Hilfe der DTG-Kurve lassen sich die zwei Vorgänge gut unterscheiden. Die Zersetzungskurven beider Prozesse sind symmetrisch und keine sonstige Aufgliederung kann beobachtet werden.

(c) Die Zersetzung des Komplexes ist, wie aus der DTA-Kurve hervorgeht, ein endothermer Prozess. Die Flächen unter den Kurven sind annähernd gleich. Das bei der Zersetzung zurückgebliebene Produkt ist gemäss den stöchiometrischen Rechnungen $\text{Ni}(\text{SCN})_2$, das zwischen Temperaturen von 265 und 320°C gewichtskonstant ist.

(d) Das $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ zerfällt bei 330°C in einem raschen Prozess.

(e) Diese Zersetzung ist exotherm.

(f) Die Zersetzung spielt sich nicht stöchiometrisch ab, und da nicht nur NiS entsteht, erreicht die TG-Kurve das dem NiS entsprechende Niveau nicht. Bemerkenswert sei, dass im Falle von bei höheren Temperaturen⁷ durchgeführten thermischen Zersetzungen aus dem NiS durch Oxydation zum Teil NiSO_4 entsteht (siehe die Gewichtszunahme in der Abb. 1). Das entstandene NiSO_4 zerfällt dann in NiO und SO_2 .

Mit Hilfe stöchiometrischer Berechnungen konnte eindeutig festgestellt werden,

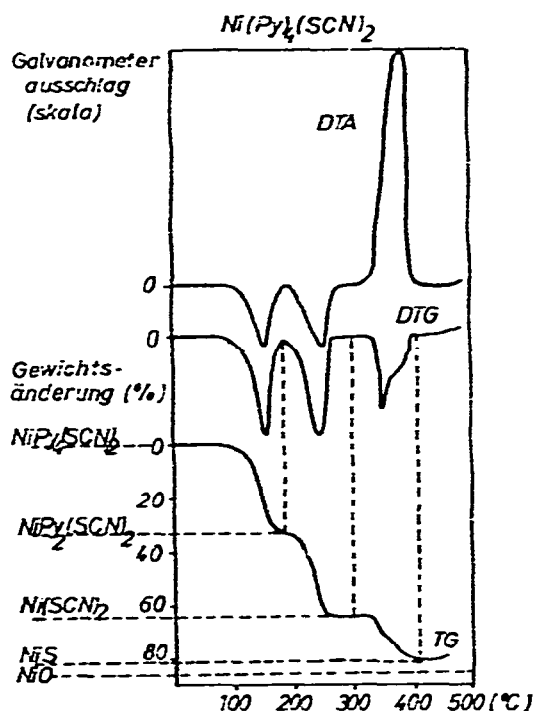


Abb. 1.

dass in beiden Prozessen der zweistufigen thermischen Zersetzung je 2 Pyridinmolekel aus dem Komplex abgespalten sind. In der ersten Stufe entsteht also vorübergehend ein Komplex der Zusammensetzung $\text{Ni(Py)}_2(\text{SCN})_2$. Auf Grund des Charakters der Zersetzung könnte angenommen werden, dass die 4 Pyridin-Liganden im ursprünglichen Komplex nicht gleich stark gebunden sind, eine Umlagerung der Verbindung während der thermischen Zersetzung könnte jedoch auch angenommen werden. In der DTA-Kurve ist aber eine solche Umlagerung nicht zu beobachten.

Mit Hilfe der aus dem Derivatogramm erhaltenen Informationen wurde nun das Zwischenprodukt hergestellt. Dabei wurde folgende Methode angewendet: Eine neue Probe wurde bis zu dem betreffenden waagerechten Abschnitt der TG-Kurve bzw. dem Minimum der DTG-Kurve entsprechenden Temperatur erhitzt, und die Reaktion wurde durch Entfernung des Ofens plötzlich „eingefroren“. Aus der Analyse des entstandenen Produktes ergibt sich, dass es, gemäss der gemachten Annahme, der Zusammensetzung $\text{Ni(Py)}_2(\text{SCN})_2$ entspricht.

Nachfolgend wurden die IR-Spektren vom ursprünglichen Komplex, vom Zwischenprodukt und auch von den analogen Co(II)- und Mn(II)-Komplexen aufgenommen; magnetische und reflexspektroskopische Untersuchungen wurden ebenfalls herangezogen.

Wie aus dem IR-Spektrum (Tabelle 4) hervorgeht, spalten sich die Banden der $\gamma\text{C-C}$ und $\gamma\text{C-H}$ Deformationsschwingungen des Pyridins in den gemischten Tetra-

TABELLE 4

IR-ABSORPTIONSBÄNDE (cm^{-1})

Komplex	$\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{C}=\text{S}$	$\gamma\text{C-C}$		$\gamma\text{C-H}$	
$\text{MnPy}_4(\text{SCN})_2$	2061 [2090]	800	758	768	701	713
* $\text{MnPy}_2(\text{SCN})_2^*$	2090	789	758		700	
$\text{CoPy}_4(\text{SCN})_2$	2074	805	749	759	703	714
* $\text{CoPy}_2(\text{SCN})_2^*$	2100	790	759		699	
$\text{NiPy}_4(\text{SCN})_2$	2083 [2035]	805	760	770	703	713
* $\text{NiPy}_2(\text{SCN})_2^*$	2110	786	760		700	
	2164					

* Thermische Intermediate.

pyridinat-Komplexen in zwei Linien gleicher Intensität auf; bei den thermischen Zersetzungsprodukten erscheint je eine Linie im Spektrum. Diese Tatsache lässt darauf schliessen, dass in den Tetrapyridinat-Komplexen die vier Liganden nicht vollkommen äquivalent sind. Es soll jedoch bemerkt werden, dass die Ursache der Veränderung der Pyridinbanden auch die ungleiche Lage der Ebenen von den Pyridinringen im ursprünglichen Komplexmolekül sein kann. Über die Stärke der Bindungen Metall-Pyridin-Stickstoff liefert das IR-Spektrum keine Information.

Bei der thermischen Zersetzung treten in der Probe auch andere Umwandlungen ein, wie dies aus dem IR-Spektrum festgestellt werden konnte. Die Frequenz

der C-S Valenzschwingung des Rhodanids im ursprünglichen Komplex lässt erkennen ($780\text{--}830\text{ cm}^{-1}$), dass das Rhodanid am zentralen Metallatom durch das Stickstoff-Donatoratom gebunden ist, es handelt sich hier also um einen Isothiocyanatokomplex. Die $\text{C}\equiv\text{N}$ Valenzschwingungen des Rhodanids zeigen, dass die Rhodanid-Liganden im Tetrapyridinat-Komplex eine terminale Stelle einnehmen; im auf thermischen Wege hergestellten Dipyridinat-Komplex befinden sich Rhodanid-Brücken.

Um ein vollständiges Bild über die bei der thermischen Zersetzung eintretende stereochemische Änderung zu gewinnen wurden zusätzlich die magnetischen Momente des ursprünglichen Tetrapyridinates und des intermediären Zersetzungsproduktes verglichen (3.10 bzw. 3.12 B.M.) (Tabelle 5). Die annähernd gleichen Werte der magnetischen Momente schliessen eine bedeutende stereochemische Umwandlung während der thermischen Zersetzung aus.

TABELLE 5

Komplex	μ_{eff} (B.M.)	„spin-only“ μ_{eff} (B.M.)
$\text{MnPy}_4(\text{SCN})_2$	5,98	5,93
$\text{MnPy}_2(\text{SCN})_2^*$	6,01	
$\text{CoPy}_4(\text{SCN})_2$	4,78	3,88
$\text{CoPy}_2(\text{SCN})_2^*$	5,08	
$\text{NiPy}_4(\text{SCN})_2$	3,10	2,83
$\text{NiPy}_2(\text{SCN})_2^*$	3,12	

* Thermische Intermediere.

Der Vergleich des magnetischen Momentes mit dem „spin only“-Wert (2.83 B.M.) lässt erkennen, dass das Tetrapyridinat, ebenso wie die bei der Zersetzung entstandenen gemischten Dipyridinat-Komplexe eine deformierte Oktaeder-Struktur und gewiss keine Tetraeder-Struktur haben.

TABELLE 6

Komplex	Absorptions Bände der Reflexionsspektren (cm^{-1})			
$\text{MnPy}_4(\text{SCN})_2$	~16300	22900		~27000
$\text{MnPy}_2(\text{SCN})_2^*$	~16900	22900		~26000
$\text{CoPy}_4(\text{SCN})_2$	12500	~16000	~19000	20600
$\text{CoPy}_2(\text{SCN})_2^*$	13100	16200	17300	21500
$\text{NiPy}_4(\text{SCN})_2$	16500	~22000		26600
$\text{NiPy}_2(\text{SCN})_2^*$	16500	20000	21000	26600

* Thermische Intermediere.

In Tabelle 6 sind die Reflexionsspektren und die für die Oktaeder-Symmetrie charakteristischen Absorptionsbanden zusammengestellt. Bei den Ni(II)- und Mn(II)-Komplexen hatten die Tetrapyridinate und ihre thermischen Zersetzungsprodukte das gleiche Spektrum. Die zwei Co(II)-Komplexe haben ein voneinander etwas abweichendes Spektrum, die ähnliche Intensität der entsprechenden Banden schliesst jedoch eine Oktaeder → Tetraeder Umwandlung während der thermischen Zersetzung aus.

Es ergab sich¹⁰, dass bei der Zersetzung von Ni(Py)₄(SCN)₂ ein gemischter Komplex der Zusammensetzung Ni(Py)₂(SCN)₂ entsteht, der eine Oktaeder- bzw. deformierte Oktaeder-Symmetrie aufweist.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei der Untersuchung vom Mn- bzw. Co-Komplex erzielt, so kann ihre thermische Zersetzung, das Zwischenprodukt sowie dessen Struktur als geklärt betrachtet werden.

Untersuchung von Pyridin-halogenid Komplexen¹¹

Wie bereits schon erwähnt wurde, beginnt die thermische Zersetzung der gemischten Komplexe mit Pyridin-Liganden mit der Abspaltung dieser Liganden, das heisst mit der Aufspaltung der Bindung Metall-Pyridin-Stickstoff. Die unter den gleichen Umständen durchgeführten Untersuchungen von verschiedenen Metall-Pyridinhalogenid-Komplexen liefern also Informationen über die Faktoren, die die Bindungsstärke beeinflussen. Deshalb wurden die thermischen Eigenschaften von solchen Komplexen untersucht, die alle aus einem Übergangsmetall und Pyridinchlorid, -bromid oder -jodid bestanden. Es sollen hier einige Ergebnisse dieser Untersuchungen besprochen bzw. interpretiert werden.

Die thermische Zersetzung von Komplexen analoger Zusammensetzung kann auf verschiedenen Wegen vor sich gehen. Die folgenden Gleichungen veranschaulichen die Zersetzungsmöglichkeiten:



Der erste Schritt der Zersetzung von den Ni(II)- und Co(II)-(py)₄Cl₂ Komplexen spielt sich gemäss Gl. (1) ab, nachfolgend wird in der zweiten Zersetzungsstufe 1 Mol py gemäss Gl. (3) abgespalten. Die Abspaltung des letzten Pyridin-Liganden wurde von Majumdar¹² und Beech¹³ sowie Allan¹⁴ für einen einzigen Prozess

gehalten. Gleichung (6) veranschaulicht die von ihnen angenommene Reaktion der letzten Abspaltung. Im Gegensatz zu dieser Theorie, ergibt sich aus dieser Arbeit, dass gemäss Gl. (4) und (5) kein ganzes Molekül Pyridin abgespalten wird (Abb. 2). Diese Ergebnisse stimmen mit denen von Bowman⁸, sowie Murgulescu et al.¹⁵ überein; diese letzteren haben auch die Kinetik der Zersetzung erklärt. Bei der Zersetzung von Mn(II)-, Cd(II)- und Cu(II) $M(\text{py})_2\text{Cl}$ -Komplexen hat Beech, ebenso wie die Autor dieser Arbeit, die Abspaltung von keinem ganzen Pyridin-Molekül beobachtet, was jedoch mit den Ergebnissen von Bowman nicht in Einklang steht.

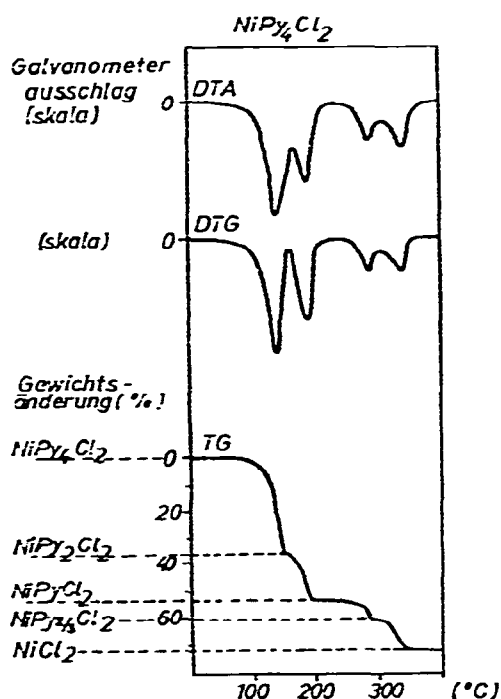


Abb. 2.

Nach der Gl. (1) (3) und (6) wurde bei der thermischen Zersetzung der gemischten Komplexe von Nickel- und Kobaltbromid immer die Abspaltung von Pyridin-Molekülen einer ganzen Zahl beobachtet. Diese Feststellungen lassen die Untersuchungsergebnisse von Majumdar¹² bezweifeln, nach denen sich der 4 Liganden enthaltende Ni-Komplex unmittelbar in das Monopyridin-Zwischenprodukt und nachfolgend in NiOBr umwandelt. Auch werden die Ergebnisse von Knjazeva et al.¹⁶ von den hier beschriebenen Untersuchungen nicht unterstützt, sie beobachteten nämlich die Entfernung des letzten Pyridin-Moleküls in zwei Stufen, in denen je 0,5 Pyridin-Moleküle abgespalten werden. Die in der vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnisse bestätigen hingegen die Feststellung von Allan et al.¹⁴, die die

Abspaltung des letzten Pyridin-Moleküls ebenfalls in einem Schritt beobachtet hatten.

Die thermische Zersetzung des gemischten Komplexes $\text{Mn}(\text{py})_4\text{Br}_2$ ist nach unserem Wissen vor uns noch nicht untersucht worden. Bei der Zersetzung dieses Komplexes wird das letzte Pyridin-Molekül nach Gl. (4) und (5) abgespalten.

In der thermischen Zersetzung des 6 Pyridin-Molekeln enthaltenden Komplexes der Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{py})_6\text{I}_2$ konnte zunächst einen der Gl. (7) entsprechenden Komplex mit 4 Liganden nachgewiesen werden. Bei weiterer Zersetzung des Tetra-Produktes konnte jedoch weder das von Beech beobachtete Produkt mit zwei Liganden, noch der von Majumdar beschriebenen Komplex mit einem Liganden identifiziert werden. Beim Kobalt-Komplex werden im ersten Schritt ebenfalls 2 Pyridin-Molekeln nach Gl. (7) abgespalten; die weitere Zersetzung erfolgt dann gemäss Gl. (1), (3) und (6).

Im Laufe der Untersuchung von $\text{Mn}(\text{py})_2\text{I}_2$ konnte festgestellt werden, dass die Abspaltung des letzten Pyridin-Liganden auch hier in zwei voneinander getrennten Schritten vor sich geht, wie dies aus Gl. (4) und (5) zu ersehen ist. Bei der Zersetzung entsteht ein mehrkerniges Zwischenprodukt.

Aus der Untersuchungsserie ist zu erkennen, dass die thermische Stabilität von Komplexen analoger Zusammensetzung im allgemeinen in der Reihenfolge $\text{Mn} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu}$ zunimmt, was der Stabilitätsreihe von Übergangsmetall-Komplexen mit hoher Spinzahl entspricht.

Die Wirkung der Anionen ist nicht mehr so eindeutig. Bei den Cadmium-Komplexen nimmt z.B. die Temperatur der Abspaltung des ersten Pyridin-Liganden in der Reihenfolge Cl^- , Br^- , SCN^- zu. Bei Kupfer-Komplexen hingegen sinkt die Temperatur in der obigen Reihenfolge. Bei den Nickel- und Kobalt-Komplexen ist die thermische Stabilität von Bromiden und Chloriden annähernd gleich, die der Rhodanid-Komplexe ist grösser.

Die scheinbar entgegengesetzte Tendenz der Stabilität zeigt, dass die auf die Stärke der Bindung Metall-Pyridin-Stickstoff ausgeübte Wirkung von Halogenid- bzw. Pseudohalogenid-Ionen auf mehrere, aber mindestens auf zwei entgegengesetzte Effekte zurückgeführt werden kann. Die Elektronendichte nimmt bei diesen Liganden in der Reihenfolge $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^-$ ab, ihre Polarisierbarkeit hingegen nimmt in derselben Reihenfolge zu. So ist bei zentralen Metallionen mit grösserer Polarisationskraft (z.B. bei Cu) die Polarisierung der Liganden der dominierende Faktor. Je stärker das polarisierbare Anion an das Metall gebunden ist, desto stärker ist die Abnahme der effektiven Ladung des Metalls und somit wird auch eine Abnahme der Affinität zum Pyridin hervorgerufen.

Bei steifen, weniger polarisierbaren Ionen (z.B. Cadmium mit abgeschlossener d^{10} Elektronenschale von Kugelsymmetrie) spielt die Polarisierbarkeit der Anionen keine oder beinahe keine Rolle, so vermindern sie die effektive Ladung und somit auch die Affinität zum Pyridin des zentralen Atoms in der Reihenfolge ihrer ursprünglichen zunehmenden Negativität ($\text{SCN}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$).

Bei Metallionen, die über eine mittelmässige Polarisierbarkeit verfügen,

können die obigen zwei Effekte parallel zur Geltung kommen. Die thermische Stabilität von Komplexen mit den stark polarisierbaren Rhodanid-Liganden ist bei jedem Metall die stärkste; die relativ kleine Differenz in der Polarisierbarkeit der Chlorid- und Bromid-Ionen kommt hingegen nur in solchem Masse zu Geltung, wie sie die unterschiedliche Negativität der Anionen gerade kompensieren kann.

Die Daten der Jodid-Komplexe können in die obigen Reihen nur schwer eingegliedert werden, da die Zusammensetzung dieser Komplexe wegen des grösseren Raumbedarfs des Jodidions von der Zusammensetzung der analogen Komplexe abweicht.

Bei dieser Untersuchungsreihe wurden zur Klärung der unterschiedlichen Zersetzungsvorgänge von Komplexen analoger Zusammensetzung auch die thermischen Zersetzungsprodukte der gemischten Copy_4Cl_2 und Copy_4Br_2 Komplexe hergestellt. Im Falle von Kobalt(II)-Komplexen mit hoher Spinzahl kann aus deren magnetische Suszeptibilität (aus ihrem Beitrag zum Bahnmoment) auf die Symmetrie der Koordinationssphäre gefolgert werden.

Die Daten der Tabelle 7 beweisen also eindeutig, dass das aus der thermischen Zersetzung von Copy_4Br_2 stammene Copy_2Br_2 eine verzerrte tetraedrische Symmetrie besitzt, während die Zersetzung von gemischten Chlorid-Komplexen nicht zu einer tetraedrischen Koordinationssphäre führt. In den analog zusammengesetzten Chlorid-Komplexen dürfte die deformierte oktaedrische Sphäre des Zentralatoms Kobalt(II) durch Chlorid-Brücken aufrechterhalten werden.

TABELLE 7

MAGNETISCHE DATEN VON EINIGEN PYRIDIN-HALOGENID-MISCHKOMPLEXEN SPIN ONLY 3,88 B.M.

	μ_{eff} (B.M.)		μ_{eff} (B.M.)
Copy_4Cl_2	4,72	Copy_4Br_2	4,76
$\text{Copy}_2\text{Cl}_2^*$	5,08	$\text{Copy}_2\text{Br}_2^*$	4,40
CopyCl_2^*	5,46		
$\text{Copy}_{2/3}\text{Cl}_2^*$	5,39		

* Thermische Intermediere.

Der unterschiedliche Ablauf der Komplex-Zersetzung ist wahrscheinlich auf die Abweichungen in der Brückenbildungsfähigkeit der Chlorid- bzw. Bromid-Liganden zurückzuführen. Bei den Halogenidbrücken enthaltenden polynuklearen Strukturen kann in der thermischen Zersetzungskurve nämlich auch dann eine Inflexion auftreten, wenn nicht ganzzahlige Mole Pyridin abgespalten werden. Die Abspaltung von einem Drittel Mol Pyridin, auf ein Kobaltatom berechnet, ist z.B. dem Austritt eines Pyridinmoleküls aus einem dreikernigen Komplex äquivalent.

Die hergestellten thermischen Zersetzungsprodukte wurden auch auf Grund ihres Spektrums charakterisiert, wobei festgestellt werden konnte, dass diese Spektren ebenso, wie auch die magnetischen Daten mit den entsprechenden Angaben der durch

Gill et al.¹⁷ auf nicht thermischem Wege hergestellten analog zusammengesetzten Komplexe übereinstimmten. Die beiden verschiedenen Methoden führten demnach zu gleichen Produkten.

Mit der Untersuchung einiger Kobalt-Picolin-Chlorid-Mischkomplexe wurde versucht, auch die auf die Metall-Donor-N Bindung ausgeübte Wirkung des Methylsubstituenten zu verfolgen.

Die Spitzentemperaturen der Zersetzung der Kobalt-Komplexe zeigen¹¹, dass die Stabilität des Komplexes durch die Methylgruppe, sowohl in der α - als auch in der β - und γ -Stellung gesteigert wird.

Durch die elektronenabstossende Wirkung der Methylgruppe wird die Elektronendichte im Stickstoff-Donoratom gesteigert, was gleichzeitig zu einer Zunahme der Kovalenz der Metall-Donor-N Bindung führt. Aus der Zersetzungstemperatur geht auch hervor, dass die elektronenabstossende Wirkung der Methylgruppe in *para*-Stellung deutlicher zur Geltung gelangt, als in *meta*-Stellung—wie dies auf Grund der Hammettschen σ -Werte auch zu erwarten war.

Die Stabilität und Zusammensetzung des Komplexes können durch die Stellung des Substituenten auch infolge unterschiedlich starker sterischer Hinderung beeinflusst werden. Damit lässt sich erklären, dass die im α -Picolin in der Nachbarschaft des Stickstoff-Donoratoms befindliche Methylgruppe die Bildung von Tetra-Pyridin-Derivaten verhindert.

β -Picolin ist zur Bildung von tetrapyridin-analogen gemischten Komplexen bereits fähig, jedoch weicht die Zersetzung der letzteren noch immer vom Zersetzungs-vorgang der analogen Pyridinkomplexe ab. Im γ -Picolin übt die Methylgruppe keine sterische Hinderung mehr aus, in Bezug auf Zusammensetzung und Zersetzungs-vorgang bildet diese Verbindung den Pyridinkomplexen völlig analoge Komplexe, lediglich die erhöhten Zersetzungstemperaturen lassen auf die Steigerung der Elektronendichte infolge des Einflusses der Methylgruppe schliessen.

Den vorangehenden ähnliche Ergebnisse wurden auch bei der Untersuchung der Ni-Picolin-Rhodanide erhalten¹⁸, was deshalb von Bedeutung ist, weil diese Komplexe chlorathbildend sind, so dass sie zur Trennung der Xylol-Isomere verwendet werden. Die auf thermischem Weg erzielten Ergebnisse stimmen mit den mittels Röntgenuntersuchungen und Kalorimetrie erhaltenen Resultaten¹⁹ gut überein. Die aus der thermischen Zersetzung gewonnenen Informationen konnten bei der Planung des technologischen Prozesses gut Verwertet werden.

Unter den in diese Gruppe gehörenden Komplexen wurden noch die Picolin-Komplexe²⁰, die Pyridin-Cyanat-Komplexe²¹, sowie die Pyridin-Selenocyanat-Komplexe^{22,23} untersucht.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden auch auf die Mischkomplexe von Eisen(II)-Pyridin bzw. Pyridin homologen ausgebreitet, wobei die ursprünglichen und intermediären Produkte auch mit der Mössbauer-Methode untersucht wurden. Durch die Kombination der beiden Methoden wurden wertvolle Informationen über die Symmetrie-Verhältnisse der Mischkomplexe und über die Veränderungen bei der thermischen Zersetzung erhalten. Es wurde festgestellt²⁴, dass die thermische

Zersetzung des Eisen-Pyridin-Rhodanid Mischkomplexes die Elektronensymmetrie des zentralen Eisenatoms vermindert. Hingegen ist die thermische Zersetzung des Chlorid- bzw. Bromid-Mischkomplexes mit einer Zunahme der Elektronensymmetrie des Eisenatoms verbunden.

Schliesslich soll noch kurz über die neuesten, noch nicht abgeschlossenen Forschungen²⁵ berichtet werden. Die thermische Zersetzung der verschiedenen Dithionate wurde studiert, wobei gefunden wurde, dass einige Liganden die thermische Stabilität der Dithionate erhöhen.

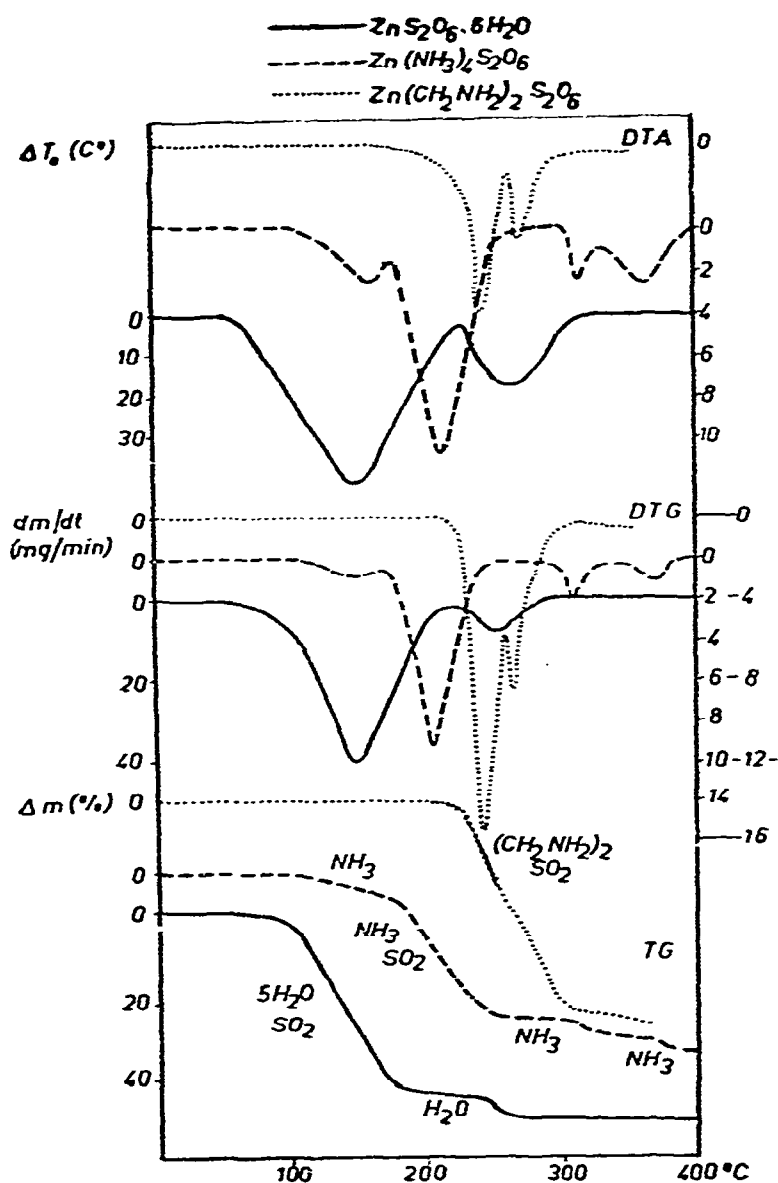


Abb. 3.

Abbildung 3 zeigt die thermische Zersetzungskurve des Zink-Dithionats (ausgezogene Kurve). Die 6 Mol Kristallwasser enthaltende Probe zersetzt sich derart, dass das Schwefeldioxid zusammen mit 5 Mol Kristallwasser bei relativ niedriger Temperatur aus dem Dithionat entweicht, wobei das Monohydrat des Zinksulfats zurückbleibt (ähnlich der Zersetzung des Zinksulfat-Hexahydrats). Wenn zum Zink-Dithionat auch Ammoniak koordiniert wird, nimmt die thermische Stabilität zu (siehe gestrichelte Linie). Während der thermischen Zersetzung entfernt sich zuerst 1 Mol Ammoniak, sodann ein weiteres Mol Ammoniak in der Begleitung von Schwefeldioxid, und zwar bei höherer Temperatur, als im Falle des „reinen Zink-Dithionats“. Die restlichen 2 Mole Ammoniak werden nur bei höheren Temperatur freigesetzt.

Zur Bestätigung des oben Gesagten wurden die Proben bei den Inflexionspunkten der Kurven mittels Ausfrierung isoliert und durch IR-Spektroskopie identifiziert.

Wenn Zink-Dithionat Äthylendiamin koordiniert, wird die thermische Stabilität wegen der Chelatbildung noch grösser, d.h. die Verbindung zersetzt sich erst bei höherer Temperatur (punktierte Linie). Wegen ihrer Unlöslichkeit und guten Wärmestabilität scheint diese Verbindung auch für analytische Zwecke geeignet zu sein.

Es soll hier noch erwähnt werden, dass die obengenannten Erscheinungen auch im Falle der anderen d-Elemente ähnlich sind. Ausführliche Untersuchungen sind noch im Gange.

Aus der thermoanalytischen Untersuchung der Komplexe können zahlreiche Schlüsse gezogen werden. Es muss jedoch betont werden, dass aus den Resultaten der thermischen Untersuchungen allein nicht auf die Struktur gefolgert werden darf. Die thermischen Methoden eignen sich zur Bestimmung des Charakters und sogar der quantitativen Verhältnisse der Zersetzung und geben somit einen Stützpunkt für andere Messungen, oder sie unterstützen und ergänzen die Resultate anderer instrumentaler Messmethoden durch die Ergebnisse der thermischen Analyse.

LITERATUR

- 1 F. Paulik, J. Paulik und L. Erdey, *Z. Anal. Chem.*, 160 (1958) 241.
- 2 J. Simon, S. Gál und L. Erdey, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 53 (1967) 105.
- 3 J. Paulik und F. Paulik, *Talanta*, 17 (1970) 1224.
- 4 L. Kékedi, P. Kröbl, Á. Szurkos und E. Kékedi, *Studia Univ. Babeş-Bolyai*, 3 (1958) 99.
- 5 W. W. Wendlandt und J. P. Smith, *The Thermal Properties of Transition-Metal Ammine Complexes*, Elsevier, Amsterdam, 1967.
- 6 G. Liptay, E. Papp-Molnár und K. Burger, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 (1969) 247.
- 7 L. Erdey und G. Liptay, *Per. Polytech. Chem.*, 7 (1963) 223.
- 8 P. B. Bowman und L. B. Rogers, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (1966) 2215.
- 9 L. Erdey und G. Liptay, *Per. Polytech. Chem.*, 7 (1963) 185.
- 10 G. Liptay, K. Burger, E. Papp-Monár, Sz. Szébeni und F. Ruff, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 (1969) 2539.
- 11 G. Liptay, K. Burger, E. Mocsári-Fülöp und I. Porubszky, *J. Therm. Anal.*, 2 (1970) 25.
- 12 A. K. Majumdar, A. K. Mukherjee und Arun K. Mukherjee, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964) 2177.

- 13 G. Beech, C. T. Mortimer und E. G. Tyler, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1111.
- 14 J. R. Allan, D. H. Brown, R. H. Nuttal und D. W. A. Sharp, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 (1965) 1529.
- 15 J. G. Murgulescu, E. Segal und D. Fătu, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 (1965) 2677.
- 16 A. A. Knjazeva, J. J. Kalinichenko und T. A. Degtyareva, *Zh. Neorg. Khim.*, 12 (1967) 1213.
- 17 N. S. Gill, R. S. Nyholm, G. A. Barclay, T. J. Christie und P. J. Pauling, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 18 (1961) 88.
- 18 G. Liptay (Ed.), *Atlas of Thermoanalytical Curves*, Vol. 3, Heyden and Son, London, New York, Rheine, 1974; Akadémiai Kiadó, Budapest, 1974.
- 19 M. Menyhárt, G. Liptay und K. Domsa, *Magy. Kém. Lapja*, 26 (1971) 523.
- 20 G. Liptay und K. Burger, *Proc. III Conf. Coordination Chemistry*, Bratislava-Smolenice, 1971, p. 207.
- 21 I. Porubszky, Á. Németh, P. Horváth und G. Liptay, *Per. Polytech. Chem.*, 16 (1972) 381.
- 22 I. Porubszky, Á. Németh und G. Liptay, *Per. Polytech. Chem.*, 17 (1973) 365.
- 23 I. Porubszky, Á. Németh und G. Liptay, *Thermal Analysis III ICTA*, Vol. 2, Birkhäuser Verlag, Basel, Stuttgart, 1972, p. 679.
- 24 K. Burger, G. Liptay, L. Korecz, I. Király und E. Papp-Molnár, *Proc. 3 Symp. Coordination Chemistry, Debrecen*, Vol. 2, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1971, p. 211.
- 25 G. Liptay, *Vortrag, II. Euranalysis, Budapest, 25.-30. Aug. 1975.*