

DERIVATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE
THERMISCHE ZERSETZUNG VON PYRIDIN, ISOCHINOLIN,
 α,α -DIPYRIDYL UND σ -PHENANTROLIN, BZW. BICHROMAT-
ODER CHROMAT-ION ENTHALTENDEN METALLKOMPLEXEN

II. ZINK(II)-, CADMIUM(II)- UND MANGAN(II)-KOMPLEXE

III. QUECKSILBER(I UND II)-, URANYL-, THORIUM-, LANTHAN-
UND EISEN-KOMPLEXE

BÉLA LÓRÁNT

Institut für Lebensmittelkontrolle und Chemie der Hauptstadt Budapest (Ungarn)

(Eingegangen am 11. September 1973)

ABSTRACT

Complexes were prepared of zinc(II), cadmium(II), manganese(II) mercury (I and II), uranium, thorium(IV), lanthanum and iron ions with pyridine, isoquinoline, α,α -dipyridyl, or σ -phenanthroline ligands and bichromate or chromate ions as described on pp. 205–207 of Ref. 1.

ZUSAMMENFASSUNG

- (1) Wie bei den Cu(II), Ni(II) und Co(II) Komplexen, steigen die Anfangstemperaturen der Zersetzungen von den Pyridinkomplexen an bis zu den Phenantrolinkomplexen. Die niedrigsten Temperaturen liegen um 100°C, oder noch höher, die höchsten über 200°C, teilweise aber niedriger. Eine Differenz bedeutet, dass von den schon mitgeteilten Metallionen alle Komplexe herstellbar waren, von den jetzt publizierten nur bestimmte.
- (2) Die Zersetzungen erfolgten im allgemeinen in zwei, aber zuweilen in einer Stufe.
- (3) Auch zwischen den Zinkkomplexen fand man solche, in welchen Base statt Kristallwasser im Kristallgitter existierte.
- (4) Die Endprodukte waren, neben dem Chrom(III) oxyd, die entsprechenden Metalloxyde, oder — wenn die Aufheizung ungenügend war — die entsprechenden Chromate. Bei den Quecksilberkomplexen wurden die Oxyde vollkommen entfernt. Einige Komplexe zersetzten sich explosiv.
- (5) Die Formel waren, wie im Teil I erwähnt wurde, kontrolliert. Mehrere Komplexe waren kristallwasserhaltig. Die Verwendbarkeit zum analytischen Zweck ist gleich die der schon erwähnten Komplexen.

TABELLE 1
ZERSETZUNGSDATEN DER Zn, Cd UND Mn KOMPLEXE

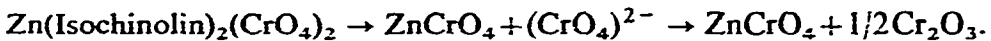
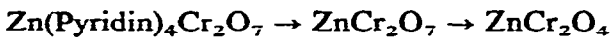
Formel	Farbe	Zersetzung (°C)		Gewichtsverlust (%)		Ende der zweiten Phase (°C)	Gewichtsverlust (%)		Spitzen der DTA Kurve (°C)	Gewichtsverlust einer Zwischenphase (%)
		Anfang	Ende	Ber.	Gef.		Ber.	Gef.		
Zn(Py) ₄ Cr ₂ O ₇	orangengelb	100	175	26,5	31,3	240	53,0	57,5	300	
Zn(Iso) ₄ Cr ₂ O ₇ (Iso)	orangengelb	105	240	41,8	42,5	320	55,7	59,7	240, 360	
Zn(Dip) ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	orangengelb	270	bei 325 °C Explosion			470			410	
Zn(Phen) ₂ Cr ₂ O ₇	orangengelb	265				420	56,2	57,3	370	bei 325 °C 8,1 6,6
Zn(Iso) ₂ (CrO ₄) ₂ ·4H ₂ O	gelb	190				470	41,0	40,0	355	
Zn(Dip) ₂ (CrO ₄) ₂ ·4H ₂ O	gelb	250				420	56,4	55,7	395	
Zn(Phen)CrO ₄	gelb	250				390	50,0	48,4	360	bei 250 °C 5,33 5,0
Cd(Py) ₄ Cr ₂ O ₇	orangengelb	110	190	24,5	26,7	265	49,0	48,7	195, 285	
Cd(Iso) ₄ Cr ₂ O ₇	orangengelb	140	235	30,5	31,2	310	61,1	61,7	335	
Cd(Dip) ₂ Cr ₂ O ₇	orangengelb	175				320	48,8	45,6	330	
Cd(Phen) ₂ Cr ₂ O ₇	orangengelb	275	345	26,15	27,0	425	52,3	53,0	330	
Cd(Dip)(CrO ₄) ₂ ·2H ₂ O	gelb	190				355	29,1	31,4	330	
Cd(Phen) ₂ (CrO ₄)·5H ₂ O	gelb	155				423	45,3	44,5	375	
Mn(Iso) ₄ Cr ₂ O ₇	rötlich braun	120	215	49,2	47,8	310	63,8	65,5	325	
Mn(Dip) ₂ Cr ₂ O ₇	rötlich braun	235				320	53,6	53,5	315	
Mn(Phen) ₂ Cr ₂ O ₇	rötlich braun	255	345	28,55	27,1	430	57,1	57,8	350	bei 8,24 8,1
Mn(Dip) ₂ (CrO ₄) ₂ ·4H ₂ O	braun	185				365	46,5	43,7	315, 330	
Mn(Phen) ₂ (CrO ₄) ₂	braun	245				350	58,2	60,7	325	

ERGEBNISSE

1. Zinkkomplexe

Ihre Farben, Formel und die wichtigsten Zersetzungsdaten wurden in der Tabelle 1 zusammengestellt, nach diesen sind die Zinkkomplexe bis zu 100°C, eventuell auch über 100°C stabil, bzw. zersetzen sich im allgemeinen in zwei Phasen. Auch dieser Dichromat-Isochinolin-Komplex enthält ein dem Kristallwasser ähnliches Isochinolinmolekül in seinem Kristallgitter. Die DTA Kurven sind einseitig, auch bei den Chromatkomplexen, welche aber doch nicht nadelförmig sind, wie bei den Bichromatkomplexen.

Die Endprodukte waren die Metallsalze des entsprechenden Anions, in meisten Fällen enthielt man aber weitere Zersetzungsprodukte, wie z.B.

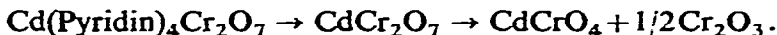


Dem Pyridinkomplex ähnlich zersetzte sich auch der *o*-Phenantrolinkomplex. Die Dipyridylkomplexe explodierten bei 325 bzw. 320°C.

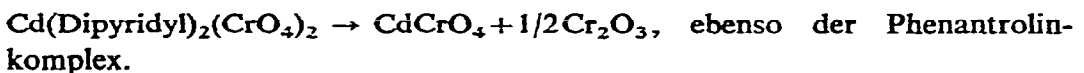
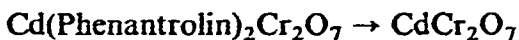
Die Niederschläge entstanden plötzlich nur von konzentrierteren Lösungen, sonst nach längerem Stehen. Das Pyridin-Chromat-Komplex war nicht erhaltbar, statt dieses entstand das Zinkchromat. Die Phenantrolinkomplexe gingen — wie schon andere untersuchten — während ihrer Aufheizung in den Dipyridylkomplex über.

2. Cadmiumkomplexe

Dem Zinkkomplex ähnlich existiert auch das Cadmium-Pyridin-Chromat-Komplex nicht, sogar erhielt man das Cadmiumchromat auch im Falle des erwarteten Isochinolinkomplexes. Der Isochinolin-Bichromat-Komplex enthielt statt Kristallwasser im Kristallgitter kein Isochinolinmolekül. Die Zersetzungen waren ähnlich, wie bei Zinkkomplexen:



Ähnlicherweise zersetzen sich der Isochinolin- und Dipyridylkomplex.



Die Zersetzungsdaten, Formel, und die Farben wurden in der Tabelle 1 zusammengestellt. Im Gegenteil, wie bei den Zinkkomplexen, war die Fällung der Cadmiumkomplexe quantitativ, bzw. ihre Zersetzung zweiphasisch.

3. Mangankomplexe

Diese Komplexe wurden in kleinerer Zahl hergestellt, als die entsprechenden

TABELLE 2
ZERSETZUNGSDATEN DER QUECKSILBERKOMPLEXE

Formel	Farbe	Anfang der Zersetzung (°C)	Ende der ersten Phase (°C)	Gewichtsverlust (%)	Erhaltene Stoffe	Spitzen der DTA Kurve (°C)
Mercurialkomplexe $\text{Hg}(\text{Pyt})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	gelb	100	255	8,5	1 Pyridin	285
		255	265	33,9	+3 Pyridin	
		265	415	76,8	+2 Hg	
		415	570	83,7	+4 Oxygen bis Cr_2O_3	
$(\text{Hg-Dip})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	gelblich braun	100	280	16,6	1 Dipyridyl	325
		280	380	76,7	+1 Dipyridyl	
		380	520	83,7	+2 Hg + 4 O	
$(\text{Hg-Phen})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	gelblich braun	100	365	77,9	2 Phenantrolin	310
		365	530	84,45	+2 Hg + 4 O	
$\text{Hg}(\text{Pyt})_4(\text{CrO}_4)_2$	orange	100	270	31,65	3 Pyridin	300
		270	280	42,2	+1 Pyridin	
		280	340	69,0	+1 Hg	
		340	440	73,3	+2 O	
		440	545	79,7	+3 O	

Formel	Farbe	Anfang der Zersetzung (°C)	Ende der ersten Phase (°C)	Gewichtsverlust (%)		Erhaltene Stoffe	Spitzen der DTA Kurve (°C)
				Ber.	Gef.		
<i>Mercuriokomplexe</i>							
$\text{Hg}(\text{Pyr})_2(\text{CrO}_4)_2$	orange	130	275	26,8	28,1	2 Pyridin + 1 Hg + 5 O bis Cr_2O_3	300
		275	330	60,7	59,7		
		330	580	73,6	74,5		
$\text{Hg}(\text{Iso})_2\text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	orange	150	245	24,1	24,7	2 Isochinolin + 2 Hg	345
		245	310	61,6	59,8		
		310	330	73,6	73,5		
		330	387	92,9	93,5		
$(\text{Hg-Dip})_2(\text{CrO}_4)_2$	orange	130	270	16,6	16,3	1 Dipyridyl + 1 Dipyridyl	300, 310
		270	290	33,1	33,7		
		290	305	54,2	57,0		
		305	385	75,3	78,2		
		385	520	83,8	82,3		
$(\text{Hg-Phen})_2(\text{CrO}_4)_2$	orange	100	280	18,1	15,8	1 Phenantrolin + 1 Phen. + 2 Hg	310, 330
		280	355	76,6	80,6		
		355	470	84,7	83,4		

TABELLE 3

ZERSETZUNGSDATEN DER URANYL-, THORIUM-, LANTHAN- UND EISEN-KOMPLEXE

Formel	Farbe	Anfang der Zersetzung (°C)	Ende der ersten Phase (°C)	Gewichtsverlust (%)	Erhaltene Stoffe	Spitzen der DTA Kurve (°C)
<i>A. Uranylkomplexe</i>						
$(\text{UO}_2)(\text{Pyr})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	gelblich orange	100	240	12,25	10,6	325
		240	390	24,5	28,9	Expl. bei 300
		390	555	1,24	1,62	+1 Pyridin +0,5 O
$(\text{UO}_2)(\text{Iso})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	gelblich orange	555	640	2,48	2,46	+1 O
		640	950	3,72	4,28	+1,5 O
		110	410	34,7	33,2	2 Isochinolin
		410	640	2,15	2,55	+1 O
		640	730	1,07	1,00	+0,5 O
		730	950	2,15	2,43	+1 O
$(\text{UO}_2)(\text{Dip})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	orange	200	350	14,15	15,9	350
		350	410	24,3	30,7	1 Dipyriddy +1 Dipyriddy
		410	640	3,0	3,0	+1,5 O Expl. bei 310
$(\text{UO}_2)(\text{Phen})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	orange	140	445	42,6	44,6	360
		445	580	1,9	1,3	2 Phenantrolin +1 O
		580	635	0,9	1,0	+0,5 O
$(\text{UO}_2)(\text{Dip})\text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	gelb	95	140	2,87	2,8	250, 385
		200	410	27,85	27,9	1 H ₂ O +1 Dipyriddy
		520	720	1,44	1,76	+0,5 O
$(\text{UO}_2)(\text{Phen})\text{CrO}_4$	gelb	130	450	31,8	37,6	390
		560	710	1,41	1,84	2 Phenantrolin +0,5 O

Formel	Farbe	Anfang der Zersetzung (°C)	Ende der ersten Phase (°C)	Gewichtsverlust (%)		Erhaltene Stoffe	Spitzen der DTA Kurve (°C)
				Ber.	Gef.		
<i>B. Thorium-, Lanthanum- und Eisenkomplexe</i>							
Th(iso)Cr ₂ O ₇ · 2H ₂ O	orange	175	260	5,87	5,6	2 H ₂ O	290
		260	350	21,1	19,15	+1 Isochinolin	
		430	680	2,61	2,28	+1 O	
		680	790	1,3	1,22	+0,5 O	
Th(Dip) _{0,5} Cr ₂ O ₇	orange	205	370	14,85	18,8	0,5 Dipyridyl	
		445	670	3,04	3,05	+1 O	
Th(Phen) _{0,5} Cr ₂ O ₇	orange	190	360	16,7	22,8	0,5 Phenantrolin	Expl. bei 280
La ₂ (Dip)(Cr ₂ O ₇) ₂	orange	200	410	18,0	22,9	1 Dipyridyl	340
		660	720	1,85	1,37	+1 O	
		720	780	1,85	1,71	+1 O	
La(Phen) ₂ (Cr ₂ O ₇)	orange	160	300	25,15	25,2	1 Phenantrolin	300
		300	350	25,15	26,7	+1 Phenantrolin	Expl. bei 290
		560	620	2,24	2,75	+1 O	
Fe(iso)Cr ₂ O ₇	rötlich braun	100	500	32,2	31,6	1 Isochinolin	290
		210	290	28,5	26,2	1 Phenantrolin	300
Fe(Phen) ₂ Cr ₂ O ₇		290	360	28,5	23,7	+1 Phenantrolin	Expl. bei 260
		360	560	2,53	2,38	+1 O	
Fe(iso)CrO ₄		130	320	25,6	27,2	1 Isochinolin	310
		320	390	25,6	29,0	+1 Isochinolin	Expl. bei 275

der schon erwähnten Metalle, so wurden der Pyridin-Bichromatkomplex, der Chromatkomplex des Pyridins und Isochinolins nicht erhalten. Auch ihre Farben waren abweichend, das Manganion beeinflusste diese und so entstanden ihre braunen, rötlichbraunen Farben. Ähnlich dem Cadmium-Isochinolin-Komplex fehlte auch hier von der Isochinolinverbindung das Basenmolekül statt des Kristallwassers im Kristallgitter. Die Zersetzungen liefen mit den entsprechenden Cadmiumkomplexen identisch ab.

Die Niederschläge konnte man teilweise plötzlich, teilweise nur nach einem stehen erhalten, quantitativ nur dann, wenn die Lösungen konzentrierter waren. Die Zersetzungen waren teilweise einphasisch, teilweise zweiphasisch, die entsprechenden Daten findet man in der Tabelle 1.

4. Quecksilberkomplexe

a. Mercurikomplexe (Bichromate)

Die Formel des Pyridin-Bichromat-Komplexes entsprach nicht der literarischen², da man bei der Zersetzung der dort publizierten, der Formel $(\text{Hg}-(\text{Pyridin})_2-\text{Cr}_2\text{O}_7)$ entsprechenden Verbindung bis zu Cr_2O_3 (auch die Quecksilberionen werden verdampft) einen 73,5%-igen Verlust erhalten würde, wir erhielten dagegen 84,0%, weswegen die in der Tabelle 2 existierende Formel annehmbar ist. Während der Zersetzung wurden die beiden Metallionen nach den Liganden entfernt. Endlich blieb — wie auch bei den anderen Quecksilberkomplexen — das Chrom(III)-oxyd zurück.

Bei den anderen Komplexen wurden die Ionen und die Liganden gemischt abgespalten. Statt des Isochinolinkomplexes schien uns das Isochinolin-Chromat-Komplex zu erhalten. Mit dem Pyridin als Ligandum konnte man nur den Chromatkomplex herstellen.

b. Mercuriokomplexe (Chromate)

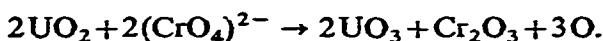
Der Isochinolinkomplex war kristallwasserhaltend und enthielt nur ein Chromation, die anderen aber zwei. Das Endprodukt war in jedem Falle Cr_2O_3 .

Beide Komplexreihe schienen bis zu 100°C unverändert zu bleiben, dies kann man bei der Trocknung analytisch verwerten: die Komplexe sind bis zu dieser Temperatur trockenbar. Auf jede Zersetzung ist je eine exotherme Spitze charakteristisch, welche eventuell doppelt gebildet werden kann, sogar mit einem Inflexionspunkt. Die Zersetzungen waren mehrphasisch, da hier nicht nur die Liganden, sondern auch die Quecksilberionen entfernt werden. Die Zersetzungsdaten enthält die Tabelle 2.

5. Uranylkomplexe

Mit dem Bichromation konnte man den Pyridin-, Isochinolin-, Dipyridyl- und den Phenantrolin-Komplex herstellen, mit dem Chromation nur die zwei letzten. Von den Bichromatkomplexen war die Zersetzung des Pyridin-, Dipyridyl- und Phenanthrolin-Komplex zweiphasisch, bei dem Isochinolinkomplex einphasisch. Die

Endreaktionen waren von den bisherigen abweichend:



Beim Phenantrolinkomplex konnte man die zweite Sauerstoffabspaltung nicht beobachten.

Von den Chromatkomplexen war die Dipyridylverbindung kristallwasserhaltend und beide wurden mit einem Ligandum erhalten. Der Dipyridylkomplex blieb zwischen 140 und 200°C, dann zwischen 410 und 520°C gewichtskonstant, und der Phenantrolinkomplex zwischen 450 und 560°C. Die Grenzen können analytisch verwendet werden. Die Tabelle 3A stellt uns die Zersetzungsdaten dar.

6. Thoriumkomplexe

Man konnte nur die Bichromatkomplexe herstellen, von diesen den Isochinolin-, Dipyridyl- und den Phenantrolin-Komplex. Der erste war kristallwasserhaltend, der Ligandengehalt war die Hälfte, als erwartet. Gewichtstabilität war bis zu 175°C beobachtbar. Die Zersetzungen waren einphasisch, siehe Tabelle 3B, die Fällungen plötzlich erhaltbar und quantitativ.

7. Lanthankomplexe

Den Thoriumkomplexen ähnlich konnte man nur die Bichromatkomplexe herstellen und nur mit den Dipyridyl-, bzw. Phenantrolinliganden. Sie waren bis zu 160, bzw. 200°C stabil. Der letzte enthält zwei Liganden, der erstere nur ein, die Zersetzungen waren dementsprechend ein-, bzw. zweiphasisch. Statt der anderen Komplexen erhielt man das Lanthanchromat (Tabelle 3B).

8. Eisenkomplexe

Mit dem Isochinolin und Phenantrolin als Ligandum konnte man die Bichromate, mit dem ersten auch den Chromatkomplex herstellen. Der erste zersetzt sich einphasisch, die anderen zweiphasisch, alle mit Explosion zwischen 260 und 275°C.

ENDRESULTAT

Es ist annehmbar, dass auch die dem Lanthan ähnlichen Metalle solche Komplexe zu bilden neigen. Analytisch können auch solche Fälle verwendet werden, wobei die verschiedenen Metalle nicht mit allen Basen Komplex bilden.

LITERATUR

- 1 B. Lóránt, *Thermochim. Acta*, 6 (1973) 205.
- 2 G. Spacu und I. Dick, *Z. Anal. Chem.*, 76 (1929) 273.