

Fémkomplexek termikus vizsgálata, I.

A termikus stabilitás és a komplex egyensúlyi állandó összefüggése

LIPTAY GYÖRGY, PAPPNÉ MOLNÁR ETELKA* és BURGER KÁLMÁN*

A termogravimetria — különösen a derivatográfiai vizsgálatok bevezetése óta — jól alkalmazható szerves reagensek analitikai célokra használt fémkomplexei termikus stabilitásának tanulmányozására^{1, 2, 3}. E módszer segítségével ui. egyértelműen megállapítható, hogy az adott fémkomplex milyen hőmérséklet-határok között tehető bomlás veszélye nélkül súlyállandóvá, illetve termikus bomlása során milyen közbenső termékek keletkeznek. Elméleti szempontból is érdeklődésre tarthat számot annak vizsgálata, hogy milyen összefüggés van a fémkomplexek termikus stabilitása és termodinamikai stabilitása (egyensúly-mérésekkel meghatározott stabilitási állandói) között⁴.

A komplexek termikus stabilitása elsősorban attól függ, hogy a hőmérséklet-emelés hatására a komplex melyik kötése szakad fel először. Ha a központi fématom és a donatorom közötti kötés felhasadásával kezdődik a bomlás, a termikus stabilitás ennek a kötésnek az erősségétől, vagyis a komplex stabilitásától függ. A komplexmolekula szerkezete, sztérikus tényezők, szubsztituenshatás stb. ilyen esetben csak oly mértékben befolyásolják a termikus stabilitást, amennyiben a koordinatív kovalens kötés erősségét és ezzel a komplex stabilitását megváltoztatják. Ilyen típusú bomlás következik be illékony vagy a hevítés hatására már viszonylag alacsony hőmérsékleten illó ligandumok komplexeinél (pl. amin-, piridin- és akvo-komplexeknél).

A kelátkomplexek általában másképpen viselkednek a hevítés hatására. Kísérleteink és a derivatográfiai irodalom adatai is azt mutatják, hogy a kelátgyűrű ritkábban hasad fel a koordinatív kovalens kötésnél. Így a komplex stabilitása (a koordinatív kötés erőssége) csak annyiban hat a kelát termikus stabilitására, amennyire a felhasadó kötés erősségét megváltoztatja. Infravörös spektrometriás vizsgálatokból jól ismert, hogy a fémkomplex képződése jelentős mértékben megváltoztatja a ligandum elektronszerkezetét, kötései- nek erősségét (kötésrendjét)⁵. A komplexben kötött ligandum rezgési színekéből ezért szűrhetők le a komplex stabilitására vonatkozó következtetések, olyan esetekben is, amikor a koordinatív kötés rezgéseinek asszignálására nincsen lehetőség. A koordinatív kovalens kötés erőssége (kovalenciá-

jának mértéke) tehát befolyásolja a kelátgyűrű többi kötéseinek erősségét és ezzel a kelát termikus stabilitását is. E hatás vizsgálata azonban csak olyan analóg kelátgyűrűt tartalmazó komplexekben lehetséges, amelyekben csak a koordinatív kötés különböző erőssége okozza a többi kötés erősségének megváltozását. Ezért a legcélszerűbb ugyanazon ligandum a periódusos rendszer azonos sorába tartozó, azonos oxidációs állapotú fémekkel képezett analóg összetételű komplexei termikus stabilitásának és egyensúlyi stabilitási állandóinak összevetése.

Jelen vizsgálataink célja az előzőekben vázolt megfontolások kísérleti tanulmányozása volt. Meg kívántuk határozni, hogy e különböző típusú termikus bomlások esetén valóban hogyan viszonylik a komplexek termikus és egyensúlyi stabilitása.

A hevítés hatására a koordinatív kötés felhasadásával kezdődő bomlásokat néhány átmenetifém piridin-rodanid vegyes komplexeinek derivatográfiai vizsgálatával követtük. E komplexek összetétele az analitikai kémiából jól ismert. Hevítés hatására első lépésben piridint veszítenek². A hevítés tehát a fém központi atom és a piridinligandum nitrogén donatoromja közötti koordinatív kötés felhasadását eredményezi.

A kelátkomplexek analóg vizsgálatánál modellanyagokként néhány oximligandum egyensúlyi^{6, 7} és infravörös spektrometriás mérésekből^{8, 9} ismert összetételű és stabilitású komplexét választottuk.

Megjegyzendő, hogy csak tökéletesen azonos körülmények között felvett derivatogramok adatai hasonlíthatók össze. A bomlási hőmérséklet ui. a vizsgált anyag tulajdonságain kívül a kísérleti körülményektől, így pl. a felfűtés sebességétől, a bemérés nagyságától, a mintatartó alakjától stb. is függ. Ezért külön-külön mind a piridin vegyes komplexek sorát, mind a kelátkomplexek soro- zátát azonos módon vizsgáltuk. A két vizsgálat- sorozat a kísérleti részben ismertetett különböző módon történt. Így csak az azonos komplexfajták adatai hasonlíthatók össze.

A piridin-rodanid vegyes komplexek esetén az eltávozó anyag egységes volta, valamint a jól definiált bomlásintervallum miatt a csúcshőmérsékletek értékeit hasonlítottuk össze. A kelátkomplexek esetén, a hirtelen meginduló, hosszú hőmérsékleti tartományban elhúzódó és nem egységesen lejátszódó bomlásfolyamat miatt a bomlások kezdeti hőmérsékletét vettük összehasonlítási alapul.

* Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szer- vetlen- és Analitikai-Kémia Tanszéke.

¹ Erdei L.: A kémiai analízis szűrszerinti módszerei. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1960.

² Erdey L., Liptay Gy.: Periodica Polytechnica, 7. 223 1963.

³ Erdey L., Liptay Gy.: Periodica Polytechnica, 7. 185. 1963.

⁴ P. B. Bowman and Rogers: J. Inorg. Nucl. Chem., 28. 2215. 1966.

⁵ Burger K.: Modern koordinációs kémiai vizsgáló mód- szerek. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1967.

⁶ K. Burger and I. Ruff: Talanta, 10. 329. 1963.

⁷ K. Burger and I. Eged: J. Inorg. Nucl. Chem., 27. 2361. 1965.

⁸ K. Burger, I. Ruff and F. Ruff: J. Inorg. Nucl. Chem., 27. 179. 1965.

⁹ K. Burger, F. Ruff, I. Ruff and I. Eged: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 46. 1. 1965.

Kísérleti rész

A vizsgált komplexek előállítása részben súly szerinti analitikai előíratok szerint^{1, 10}, részben előző dolgozatainkban^{7, 9} leírt módon történt. Azonosításukra infravörös színképeket alkalmaztuk, összetételük ellenőrzése elemanalízis (fém-, nitrogén-, szén- és hidrogéntartalom-meghatározás) segítségével történt.

Az infravörös színképek felvételére Zeiss UR 10 spektrométert alkalmaztunk.

A termikus vizsgálatokat, a Paulik—Paulik—Erdey-féle ORION GYEM 676 típuszámú derivatográfán végeztük¹¹ az alábbi körülmények között:

Bemérés 200 mg körüli érték, felfűtési sebesség 10 °C/perc, levegőatmoszféra. A kelátkomplexek esetében platina tégelyt alkalmaztunk. A piridin-rodanid-komplexek esetében a vizsgálatokat a platina kímélése miatt a termoelemre helyezett kvarc tányérkára állított porcelán tégelyben végeztük, itt a DTA görbe felvételéről kénytelenek voltunk lemondani.

Az eredmények és értékelésük

I. A mangán(II)-, kobalt(II)- és nikkell(II)-ionok rodanidionnal és piridinnel torzult oktaédere szimmetriájú $Mpi_4(SCN)_2$ összetételű vegyes komplexeket képeznek. A mangán(II)- és a nikkell(II)komplex a négy piridinligandumot két lépésben adja le, míg a kobalt(II)komplex bomlásánál három határozottan elkülönült folyamat van, valamint a derivált görbe szerint inflexiós pont segítségével az első bomlásfolyamaton belül különbség tehető².

A kadmium(II)-, cink(II)- és réz(II)ionok rodanidionnal és piridinnel $Mpi_2(SCN)_2$ összetételű, feltehetően tetraédere vegyes komplexeket képeznek. A kadmiumkomplex a piridinligandumokat két lépésben, míg a másik két komplex egy lépésben adja le.

Az I. táblázatban összefoglaltuk a vegyes komplexek termikus bomlásának a piridinligandumok eltávozását jelző — az általunk használt kísérleti körülmények melletti — csúshőmérsékleti értékeket. Az adatokból a komplexek termikus stabilitásának és a fém és a piridinnitrogén közötti koordinatív kötés erősségének összefüggésére vonatkozólag az alábbi következtetések szűrhetők le:

1. táblázat

Átmenetifémek piridin-rodanid vegyes komplexeinek derivatográfiai csúshőmérsékletei (°C)

| A központi atom, M | $Mpi_4(SCN)_2$ | $Mpi_3(SCN)_2$ | $Mpi_2(SCN)_2$ | $Mpi(SCN)_2$ |
|--------------------|----------------|----------------|----------------|--------------|
| Ni(II) | 190 | — | 280 | — |
| Co(II) | 180 | (210) | 270 | 370 |
| Mn(II) | 130 | — | 240 | — |
| Zn(II) | — | — | 280 | — |
| Cd(II) | — | — | 260 | 320 |
| Cu(II) | — | — | 200 | — |

¹⁰ G. Spacu and J. Dick: Z. anal. Chem., 71. 97. 442 1927.; 73. 279. 356. 1928.; 74. 188. 1928.; 78. 241. 1929.

¹¹ F. Paulik, J. Paulik und L. Erdey: Z. anal. Chem., 160. 241. 1958.

¹² H. Irving and R. J. P. Williams: Nature, 162. 746. 1948.; J. Chem. Soc., 1953. 3494.

1. Az oktaédere komplexekből az első két piridinligandum a komplexek növekvő stabilitásának sorrendjében mind magasabb hőmérsékleten távozik el. Az Irving—Williams-stabilitási sor¹² szerint ui. e komplexek stabilitása a $Mn \ll \ll Co < Ni$ sorban nő.

2. A fenti szabályszerűség a tetraédere kadmium(II) és cink(II) vegyes komplexeknél is jelentkezik. A cink(II)komplexek stabilitása ui. nagyobb, mint az analóg összetételű kadmium(II)komplexeké.

A rézkomplex nem illeszthető a fenti sorba, feltehetőleg termikus bomlásának menete eltér a többi, vizsgált komplexétől.

Az átmenetifémek piridin-rodanid vegyes komplexeinek derivatográfiai vizsgálata tehát egyértelműen bizonyítja, hogy ezeknek a komplexeknek a termikus stabilitása egyensúlyi stabilitási állandóik növekedésével nő. E viselkedés oka, hogy a hevítés hatására elsőként a központi atom és a piridin nitrogén donatoromja közötti kötés hasad fel. Így e kötés erősségének növekedése — ami a komplex stabilitási állandója növekedésének felel meg — termékszerűleg együtt jár a termikus stabilitás növekedésével.

II. A vizsgált fémkelátok termikus bomlása kezdeti hőmérsékletét a komplexszoratok logaritmusával együtt a 2. táblázatban foglaltuk össze.

A bemutatott adatokból látható, hogy a rendszerekben ugyanazon ligandum különböző fémekkel képezett komplexeknél a stabilitási állandó növekedésével a bomlási hőmérséklet értéke csökken. A fém—donatorom koordinatív kötés erősségének növekedése tehát a komplex termikus stabilitásának csökkenésével jár.

Ez a jelenség azzal magyarázható, hogy a vizsgált rendszerekben a termikus bomlás nem a koordinatív kötésnek, hanem a kelátgyűrű egy másik kötésének a felhasadásával kezdődik. A koordinatív kötés erősségének növekedése (a donatorom szabad elektronpárjának a központi atomhoz erősebben történő koordinációja) a kelátgyűrű azon kötésének gyengülését eredményezi, amely a hevítés hatására elsőnek felszakad.

Különböző ligandumok ugyanazon fémmel képezett komplexeinek adatait összevetve látható, hogy a fenti szabályszerűség csak ugyanazon ligandum komplexeinél érvényesül. Különböző ligandumot tartalmazó rendszereknél — legalábbis a jelenleg rendelkezésre álló adatokból — ilyen jellegű törvényszerűsége nem következtethetünk. Ez azt mutatja, hogy a kelátkomplexek termikus stabilitásának meghatározásában a ligandum sajátosságának, felépítésének és ebből eredően a komplex szerkezetének szerepe jelentősen nagyobb, mint a koordinatív kötés erősségének hatása. Ez az oka, hogy ez az utóbbi hatás rokon ligandumok azonos koordinációs szférával rendelkező komplexeinél sem mutatható ki, hanem csakis ugyanazon ligandum nemesak a koordinációs szférában, hanem teljes szerkezetében megegyező komplexeinél.

A vizsgált komplexek termikus bomlásának részletes tárgyalására, amely egyéb szerkezetvizsgáló módszerek eredményeivel kombinálva a

2. táblázat

Néhány átmenetifém-oxim-kelát termikus bomlásának kezdeti hőmérséklete és komplexszorzatának logaritmusai

| Komplex | Bomlás hőmérséklet-kezdeti, C° | Ig β_2 | Egyensúlymérések közege |
|-----------------------------------|--------------------------------|--------------|-------------------------|
| Réz(II)-szalicil-aldoxim | 170 | 21,5 | 75% dioxán |
| Vas(II)-szalicil-aldoxim | 190 | 16,7 | 75% dioxán |
| Nikkel(II)-szalicil-aldoxim | 240 | 14,3 | 75% dioxán |
| Nikkel(II)-nitro-szalicil-aldoxim | 185 | 13,8 | 75% dioxán |
| Vas(II)-nitro-szalicil-aldoxim | 260 | 12,5 | 75% dioxán |
| Réz(II)-dimetil-glioxim | 160 | 23,5 | 50% dioxán |
| Nikkel(II)-dimetil-glioxim | 290 | 21,7 | 50% dioxán |
| Réz(II)-nioxim | 130 | 25,7 | 50% dioxán |
| Nikkel(II)-nioxim | 240 | 22,46 | 75% dioxán |
| Réz(II)-fúril-dioxim | 190 | 18,6 | 75% dioxán |
| Nikkel(II)-fúril-dioxim | 210 | 14,1 | 75% dioxán |

termikus bomlás közbeni termékeinek szerkezet-bizonyítására szolgál, következő munkáinkban kerül sor¹³.

Összefoglalás

A szerzők tanulmányozták különböző komplexek termikus stabilitása és egyensúlyi stabilitási állandói közötti összefüggést. Átmenetifém-piridin-rodanid vegyes komplexek vizsgálata során bemutatják, hogy a komplexnek a koordinatív kötés felhasadásával kezdődő termikus bomlása esetén a termikus stabilitás a stabilitási állandó növekedésével nő. Kelátkomplexek vizsgálatával bemutatják, hogy a kelátgyűrű egy más helyen (nem a koordinatív kötésnél) történő felszakadásával kezdődő termikus bomlása esetén a termikus stabilitás a stabilitási állandó növekedésével csökken.

¹³ Liptay Gy., Papp-Molnár E., Ruff F. és Burger K.: Magy. Kém. Folyóirat, megjelenés alatt.

Thermal investigation of metal complexes, I. Thermal stability and equilibrium stability. Gy. Liptay, E. Papp-Molnár and K. Burger

The connection between the thermal stabilities and equilibrium stabilities of metal complexes was investigated. A study of transition metal pyridine thiocyanate mixed complexes has shown that in cases of thermal decompositions beginning with the cleavage of the coordinative bond connecting the central metal atom and the donor atom of a ligand, the thermal stability increases with increasing equilibrium stability constants. The investigation of chelate complexes has revealed that in the case of a thermal decomposition beginning with the cleavage of another than the coordinative bond, the thermal stability decreases with increasing equilibrium stability.

Budapesti Műszaki Egyetem Alkalmazott-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1968. II. 29.

3dⁿ elektronú fémionok komplexei elektrongerjesztési folyamatainak és kötésviszonyainak tárgyalása a ligandumtér-módszerrel, VIII.*

Monoacido-pentaammin-, cisz- és transz-diacido-Cr(III)-komplexek

BÁN MIKLÓS és CSÁSZÁR JÓZSEF

Előző dolgozatainkban^{1,2} kimutattuk, hogy a d³-as, illetve d⁹-os elektronkonfigurációjú, normálisan para-, illetve diamágneses, O_h szimmetriájú Cr³⁺- és Co³⁺-komplexek elektrongerjesztési elnyelési szín-

képeinek szerkezete nagymértékben hasonló; a problémák ligandumtér-módszerrel való kezelése is teljesen analóg eredményekre vezetett. A monoacido-, transz- és cisz-diacido-Co³⁺-komplexek ligandumtér-paramétereinek és kötésviszonyainak a ténylegesen alacsonyabb (D_{4h}, C_{4v}, C_{2v}) szimmetria figyelembevételével való vizsgálata³⁻⁵ után számításainkat kiterjesztettük a megfelelő Cr³⁺-vegyületekre is; eredményeinket a következőkben ismertetjük.

* VII. közlemény: Magy. Kém. Folyóirat, 74. 333. 1968.

¹ Bán M. és Császár J.: Magy. Kém. Folyóirat, 73. 318. 1967.

² Császár J. és Bán M.: Magy. Kém. Folyóirat, 73. 373. 1967.