

keit mutatja be az oldószer dielektromos állandójának függvényében. Az ábra szerint az indikátor, mely szintén nitronsav a szint adó csoportot tekintve, mégis úgy viselkedik, mint egy karbon-sav, azaz szerves oldószerben a pK-ja megnő. Ez a növekedés nem olyan nagy mértékű, mint a ftalein indikátoroké, mégis élesen különbözik a nitronsav típusú indikátorokétól. A karboxilcsoportot tartalmazó nitronsav típusú indikátorok tehát pK-viselkedés szempontjából a ftalein, illetve szulfo-ftaleinek és a nitronsav indikátorok között foglalnak helyet.

Titrálási eredmények

A 2. táblázat néhány titrálási eredményt mutat be ftalsav-2-nitro-fenil-hidrazid indikátorral 0,1 n nátrium-hidroxid-mérőoldatot használva vizes-acetonos, illetve -etanolos közegben.

2. táblázat

Gyenge savak titrálása (100% tisztaság)

Gyenge sav	Közeg	Színváltozás	Titrálási eredmény, %
Citromsav	víz, etanol vagy acetone	sárgából szürkés-ibolyába	99,7
p-Nitro-benzoesav	50% etanol	sárgából szürkés-ibolyába	100,2
Antranilsav	etanol	sárgából szürkés-ibolyába	100,3
Borkósav	etanol	sárgából szürkés-ibolyába	100,2
4,6-Dinitro- <i>o</i> -krezol	20% etanol	sárgából narancsba	100,1
Szalicilsav	etanol	sárgából szürkés-ibolyába	100,3

Antranilsavat titrálva 0,1 n nátrium-hidroxiddal a relatív hiba 0,07% volt.

20 ml víz és 50 ml etanol elegyében 1 mekv. nátrium-tartarátot oldva és 10 csepp 0,2%-os indikátort adva hozzá, 0,06 ml 0,1 n nátrium-

-hidroxid-oldat hozzáadására kaptuk meg az átmeneti szintet. Így az indikátorhiba 0,06 ml, amit a titrálási eredményből le kell vonni.

Összefoglalás

Új sav-bázis indikátort javasol a szerző, a ftalsav-2-nitro-fenil-hidrazidot. Az indikátor gyenge savak titrálására használható vizes-etanolos, illetve -acetonos közegben 0,1 n nátrium-hidroxid-mérőoldatot használva. Felvették az indikátor abszorpciós spektrumát vízben, 50%-os és 75%-os etanolban, illetve acetoneban. A spektrumok alapján kiszámították a disszociációállandókat az említett közegekben. Az indikátor pK-ja acetoneban és etanolban megnő a vegyületben levő karboxilcsoport hatására. Ez a tulajdonság nem egyezik meg a nitronsavak tulajdonságával, de azonos a ftalein típusú indikátorok tulajdonságával.

New acid-base indicators, VIII. Phthalic acid-2-nitrophenyl-hydrazide. L. Légrádi

A new acid-base indicator, phthalic acid-2-nitrophenyl-hydrazide, is proposed. This indicator is applicable for the titration of weak acids in acetone and ethanol media or in a mixture of these organic solvents and water, with 0.1 M aqueous sodium hydroxide as the titrant. The absorption spectra have been recorded for the indicator in water, 50% and 75% aqueous ethanol and acetone. By means of the spectra the dissociation constants in these media have been determined. The pK value of the indicator increases in acetone and in ethanol owing to the presence of the carboxyl group in the compound. This behaviour is not in agreement with that of nitronic acids, but similar to that of phthalein indicators.

Fűzfőgyártelep, Nitrokémia Ipartelepek.
Érkezett: 1970. II. 2.

Fémkomplexek termikus vizsgálata, III.*

Piridin-halogenid (pseudohalogenid) vegyes komplexek termikus bomlásának és bomlástermékeinek vizsgálata

LIPTAY GYÖRGY, BURGER KÁLMÁN**, MOCSÁRI-FÜLÖP ÉVA és PORUBSZKY IVÁN

Olyan fémkomplexeknél, amelyek termikus bomlása a koordinatív kötés felhasadásával kezdődik, a bomlási hőmérséklet e kötés erősségének jellemzésére szolgálhat¹. A piridinligandumot tar-

talmazó fémkomplexek a hőmérséklet-emelés hatására bekövetkező bomlása a piridinligandumok eltávozásával, azaz a fém-piridinnitrogén kötés felhasadásával veszi kezdetét. Így különböző fémek piridin-halogenid (pseudohalogenid) komplexei termikus bomlásának vizsgálata tájékoztatást nyújthat az e kötés erősségét befolyásoló tényezőkről. Ezért azonos kísérleti körülmények között felvettük az 1. és 2. táblázatban közölt komplexek derivatogramjait. E komplexek közül

* II. közlemény: ².

** Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.

¹G. Liptay, E. Papp-Molnár and K. Burger: J. Inorg. Nucl. Chem., 31. 247. 1969.; Magy. Kém. Folyóirat, 74. 585. 1968.

1. táblázat

Piridin-halogenid- (pseudohalogenid-) komplexek termikus bomlásának csúcshőmérséklete

Komplex	C°	Komplex	C°	Komplex	C°	Komplex	C°
Ni(Py) ₄ Cl ₂	140	Ni(Py) ₄ Br ₂	140	Ni(Py) ₆ I ₂	155	Ni(Py) ₄ (SCN) ₂	175
Ni(Py) ₂ Cl ₂	190	Ni(Py) ₂ Br ₂	210	Ni(Py) ₄ I ₂	200	Ni(Py) ₂ (SCN) ₂	270
Ni(Py)Cl ₂	290	Ni(Py)Br ₂	300				
Ni(Py) _{2/3} Cl ₂	340						
Co(Py) ₄ Cl ₂	115	Co(Py) ₄ Br ₂	120	Co(Py) ₆ I ₂	100	Co(Py) ₄ (SCN) ₂	165
Co(Py) ₂ Cl ₂	200	Co(Py) ₂ Br ₂ (olv.)	215	Co(Py) ₄ I ₂	125	Co(Py) ₂ (SCN) ₂	195
Co(Py)Cl ₂	250	Co(Py)Br ₂	345	Co(Py) ₂ I ₂ (olv.)	200	Co(Py) ₂ (SCN) ₂	260
Co(Py) _{2/3} Cl ₂	330			Co(Py)I ₂	270	Co(Py)(SCN) ₂	350
Mn(Py) ₂ Cl ₂	180	Mn(Py) ₄ Br ₂	115	Mn(Py) ₂ I ₂	120	Mn(Py) ₄ (SCN) ₂	125
Mn(Py)Cl ₂	255	Mn(Py) ₂ Br ₂	195	Mn(Py)I ₂	200	Mn(Py) ₂ (SCN) ₂	225
Mn(Py) _{2/3} Cl ₂	315	Mn(Py)Br ₂	265	Mn(Py) _{2/3} I ₂	255		
		Mn(Py) _{2/3} Br ₂	300				
Zn(Py) ₂ Cl ₂ megolvad	210	Zn(Py) ₂ Br ₂ megolvad	155	Zn(Py) ₂ I ₂	95	Zn(Py) ₂ (SCN) ₂	265
				Zn(Py)I ₂	120		
Cd(Py) ₂ Cl ₂	160	Cd(Py) ₂ Br ₂	170	Cd(Py) ₆ I ₂	110	Cd(Py) ₂ (SCN) ₂	240
Cd(Py)Cl ₂	240	Cd(Py)Br ₂	225	Cd(Py) ₄ I ₂	150	Cd(Py)(SCN) ₂	300
Cd(Py) _{2/3} Cl ₂	285	Cd(Py) _{2/3} Br ₂	260	Cd(Py) ₃ I ₂	160		
	300			Cd(Py) ₂ I ₂ elhúzódó			
				Cd(Py)I ₂	245		
Cu(Py) ₂ Cl ₂	235	Cu(Py) ₂ Br ₂	230	Cu(Py) ₆ I ₂	115	Cu(Py) ₂ (SCN) ₂	190
Cu(Py)Cl ₂	265	Cu(Py)Br ₂	260	Cu(Py) ₄ I ₂	135		
Cu(Py) _{2/3} Cl ₂	275	Cu(Py) _{2/3} Br ₂	270	Cu(Py) ₂ I ₂	150		
				Cu(Py)I ₂	190		
				Cu(Py)I ₂	210		

2. táblázat

Néhány vegyes komplex termikus bomlásának csúcshőmérsékletei

Komplex	C°	Komplex	C°	Komplex	C°
Ni(Py) ₆ (NO ₃) ₂	125	Ni(Py) ₃ SO ₄ ·H ₂ O	175		
Ni(Py) ₃ (NO ₃) ₂	165	NiSO ₄ ·H ₂ O	380		
Ni(Py) ₂ (NO ₃) ₂	300				
Co(Py) ₆ (NO ₃) ₂	110	Co(Py) ₃ SO ₄ ·H ₂ O	150		
Co(Py) ₃ (NO ₃) ₂	160	Co(Py)SO ₄ ·H ₂ O	190		
Co(Py) ₂ (NO ₃) ₂	258	CoSO ₄ ·H ₂ O	320		
Co(α-Pic) ₂ Cl ₂	160	Co(β-Pic) ₄ Cl ₂	130	Co(γ-Pic) ₄ Cl ₂	150
		Co(β-Pic) ₂ Cl ₂	230	Co(γ-Pic) ₂ Cl ₂	280
			290	Co(γ-Pic)Cl ₂	300
		Co(β-Pic)Cl ₂	340	Co(γ-Pic) _{2/3} Cl ₂	340

ahol Py = piridin, Pic = pikolin

többet e módszerrel már régebben is vizsgáltak, de a különböző szerzők eredményei között gyakran ellentmondások tapasztalhatók²⁻¹². Összehason-

lítható adatokat is csak úgy nyerhettünk, ha a teljes sorozat termikus viselkedését azonos körülmények között ismét meghatároztuk. A termikus

² G. Liptay, K. Burger, E. Papp-Molnár, Sz. Szebeni and F. Ruff: J. Inorg. Nucl. Chem., 31. 2359. 1969.; Magy. Kém. Folyóirat, 75. 420. 1969.

³ A. K. Majumdar and A. K. Mukherjee and A. K. Mukherjee: J. Inorg. Nucl. Chem., 26. 2177. 1964.

⁴ G. Beech, C. T. Mortimer and E. G. Tyler: J. Chem. Soc., (A) 1967. 1111.

⁵ J. R. Allan, D. H. Brown, R. H. Nuttal and D. W. A. Sharp: J. Inorg. Nucl. Chem., 27. 1529. 1965.

⁶ D. H. Brown, R. H. Nuttal and D. W. A. Sharp: J. Inorg. Nucl. Chem., 25. 1067. 1963.

⁷ P. B. Bowman and L. B. Rogers: J. Inorg. Chem., 28. 2215. 1966.

⁸ I. G. Murgulescu, E. Segal and D. Fatu: J. Inorg. Nucl. Chem., 27. 2677. 1965.

⁹ E. Segal, C. Vasile: Anal. Univ. Bucuresti, Ser. St. Nat. Chimie, 15. 17. 1966.

¹⁰ I. G. Murgulescu, D. Fatu and E. Segal: J. Thermal Anal., 1. 97. 1969.

¹¹ G. Beech, C. T. Mortimer and E. G. Tyler: J. Chem. Soc., A 1969. 512.

¹² A. A. Knjazeva, J. J. Kalinichenko i T. A. Degtareva: Zs. Neorg. Himii, 12. 1213. 1967.

bomlás menetének jobb megismerése céljából előállítottuk számos bomlás közbelső termékét is. Ezek szerkezetét infravörös spektrumuk és mágneses szuszceptibilitásuk alapján valószínűsítettük.

Kísérleti rész

A komplexek előállítása az irodalomból ismert módszerekkel történt¹³⁻¹⁷.

A komplexek fémtartalmát komplexometriásan, halogenid-, illetve pszeudohalogenidtartalmát argentometriásan megmértük. A vegyes komplexek piridintartalmát a TG-görbékéből számítottuk. A komplexeket infravörös színképükkel is azonosítottuk.

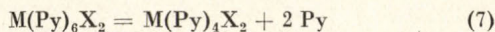
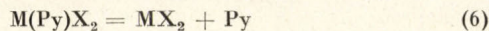
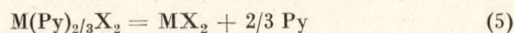
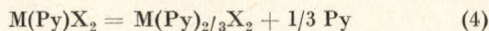
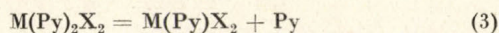
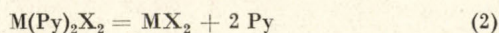
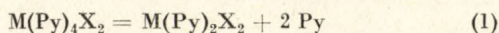
A derivatográfiás méréseket Paulik—Paulik—Erdey-féle GYEM-derivatográfival végeztük, levegőatmoszférában, 3 C°/perc felfűtési sebességgel.

A vizsgált minták mennyisége 200 mg körüli volt.

A termikus bomlás közbelső termékeit előző munkánkban ismertetett módon² állítottuk elő.

Az eredmények és értékelésük

A vizsgált vegyes komplexek termikus bomlására jellemző csúcshőmérsékleteket az 1. és 2. táblázatban foglaltuk össze. Mint az adatokból kitűnik, az analóg összetételű komplexek termikus bomlása is különböző módon mehet végbe az alábbi egyenletek szerint:



A $M(Py)_4Cl_2$ -típusú Ni(II)- és Co(II)-komplexek bomlásának első folyamata az (1) egyenlet szerint játszódik le, majd a második bomlási folyamatban a (3) egyenlet értelmében 1 mól Py távozik. Az utolsó piridinligandum leszakadását Majumdar³, Beech⁴, Allan⁵ és Brown⁶ egy folyamatnak észlelték a (6) egyenlet szerint, ellentétben a mi vizsgálati eredményeinkkel, amely nem egész számú mól piridin távozását mutatta a (4) és (5) egyenlet értelmében (1. ábra). Vizsgálataink összhangban vannak Bowman⁷ valamint Murgulescu és munkatársai eredményeivel^{8, 9}; ez utóbbiak a bomlás kinetikáját is tisztázták¹⁰. A Mn(II), Cd(II) és Cu(II) $M(Py)_2Cl_2$ -komplexeinek bomlásánál Beech is^{4, 11}, mint mi, nem egész számú mól piridin távozását tapasztalta (2. ábra), amely azonban nem egyezik Bowman⁷ eredményeivel.

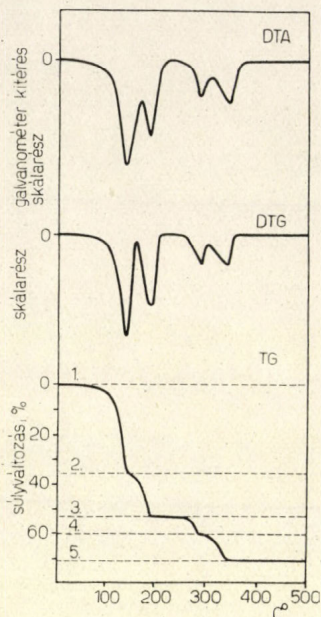
¹³ F. Reitzenstein: Z. anorg. Chem., 11. 254. 1896.; 11. 292. 1896.; 18. 280. 1898.

¹⁴ W. Hieber und H. Appel: Z. anorg. Chem., 196. 193. 1931.

¹⁵ O. Stelling: Z. physik. Chem., B 24. 282. 1934.

¹⁶ A. Neumann: Ber., 37. 4609. 1904.

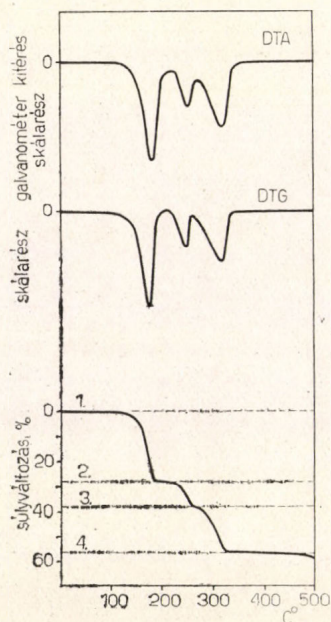
¹⁷ H. Grossmann: Ber., 37. 1256. 1904.



1. ábra

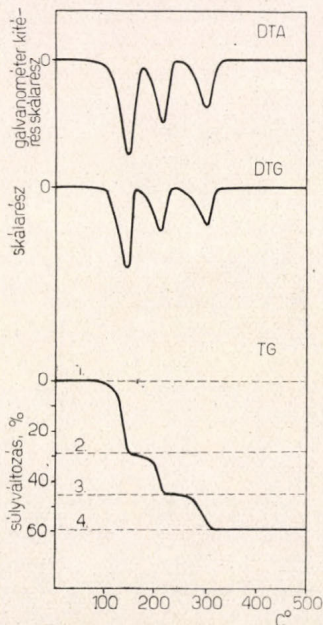
A $Ni(Py)_4Cl_2$ derivatogramja. 1. $Ni(Py)_4Cl_2$, 2. $Ni(Py)_2Cl_2$, 3. $Ni(Py)Cl_2$, 4. $Ni(Py)_{2/3}Cl_2$, 5. $NiCl_2$

A nikkell, és kobalt bromid vegyes komplexek termikus bomlása során mindig egész számú mól piridin távozását tapasztaltuk az (1), (3) és (6) egyenlet értelmében (3. ábra). Eredményeink cáfolják Majumdar³ vizsgálatai eredményeit, amelyek szerint a 4 ligandumot tartalmazó nikkellkomplex közvetlenül $Ni(Py)Br_2$ közbelső terméké, majd végül $NiOBr$ -dá alakul. Vizsgálataink nem támasztják alá Knjazeva és munkatársai¹² eredményeit sem, ő ugyanis az utolsó mól piridin eltávozását 0,5–0,5 mól piridinvesztésként két folyamatban tapasztalta. Eredményeink igazolják



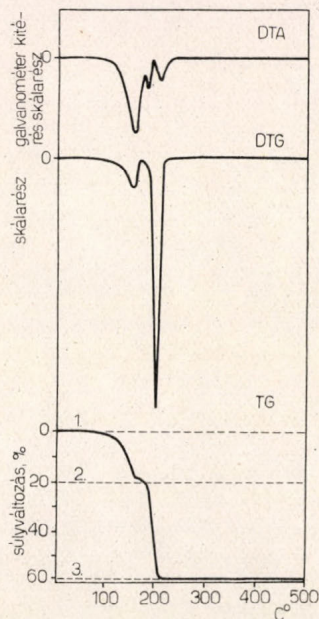
2. ábra

A $Mn(Py)_2Cl_2$ derivatogramja. 1. $Mn(Py)_2Cl_2$, 2. $Mn(Py)Cl_2$, 3. $Mn(Py)_{2/3}Cl_2$, 4. $MnCl_2$



3. ábra

A $\text{Ni(Py}_4\text{)Br}_2$ derivatogramja. 1. $\text{Ni(Py)}_4\text{Br}_2$, 2. $\text{Ni(Py)}_2\text{Br}_2$, 3. Ni(Py)Br_2 , 4. NiBr_2



5. ábra

A $\text{Ni(Py)}_6\text{I}_2$ derivatogramja. 1. $\text{Ni(Py)}_6\text{I}_2$, 2. $\text{Ni(Py)}_4\text{I}_2$, 3. NiI_2

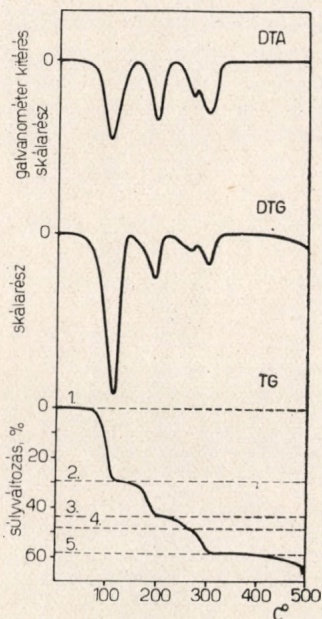
viszont *Allan*⁵ vizsgálatait, aki az utolsó mól piridin távozását ugyancsak egy lépésben észlelte.

A $\text{Mn(Py)}_4\text{Br}_2$ vegyes komplexének termikus bomlását tudomásunk szerint eddig még nem vizsgálták. Bomlása során vizsgálataink szerint az utolsó piridinligandum a (4) és (5) egyenlet értelmében távozik el (4. ábra).

A hat piridint tartalmazó $\text{Ni(Py)}_6\text{I}_2$ -komplex termikus bomlásánál (5. ábra) a (7) egyenletnek megfelelően, először egy négy ligandumot tartalmazó komplexet tudtunk kimutatni. Vizsgálataink során a tetraszármazék további bomlásánál sem *Beech*⁴

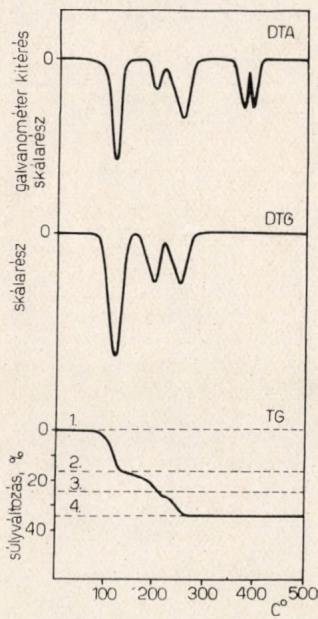
két ligandumot tartalmazó, sem *Majumdar*³ egy ligandumot tartalmazó termékét nem sikerült kimutatni, hanem a négy piridin egy lépésben távozik. A kobaltkomplexnél első lépésben ugyancsak a (7) egyenlet szerint két piridin távozik el, majd a további bomlás az (1), (3) és (6) egyenletek értelmében játszódik le.

A $\text{Mn(Py)}_2\text{I}_2$ bomlásáról megállapítottuk (6. ábra), hogy az utolsó piridin távozása itt is két elkülönült lépésben megy végbe a (4) és (5) egyenletek szerint polinukleáris intermedier keletkezése közben.



4. ábra

A $\text{Mn(Py)}_4\text{Br}_2$ derivatogramja. 1. $\text{Mn(Py)}_4\text{Br}_2$, 2. $\text{Mn(Py)}_2\text{Br}_2$, 3. Mn(Py)Br_2 , 4. $\text{Mn(Py)}_{2/3}\text{Br}_2$, 5. MnBr_2



6. ábra

A $\text{Mn(Py)}_2\text{I}_2$ derivatogramja. 1. $\text{Mn(Py)}_2\text{I}_2$, 2. Mn(Py)I_2 , 3. $\text{Mn(Py)}_{2/3}\text{I}_2$, 4. MnI_2

A $\text{Cd}(\text{Py})_6\text{I}_2$ bomlásánál a két molekula a kadmiumhoz közvetlenül nem kötött (nem belső szféra típusú) piridin távozása után a négy ligandum távozását négy olyan folyamatnak észleltük, ahol 1–1 mól piridin távozott el. A rézkomplex esetén a bomlás során szukcesszíven 2, 2, 1, 1 mól piridin távozott. Ezek a bomláslépcsők nincsenek összhangban *Beech*¹¹ eredményeivel, aki ugyan dipiridinszármazékokat vizsgált, de az utolsó piridin eltávozását két folyamatban a (4) és (5) egyenlet szerint észlelte.

A fém–piridin-N kötés erősségét befolyásoló tényezők

Az analóg összetételű komplexek termikus stabilitása általában a $\text{Mn} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu}$ sorban nő (1. táblázat), ami megfelel az átmeneti fémionok nagy spinszámú komplexei stabilitási sorrendjének.

Az anionok hatása már kevésbé egyirányú. A kadmiumkomplexek esetében pl. az első piridin eltávozásának hőmérséklete a $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^-$ sorban nő. A rézkomplexeknél viszont a ligandumok előbbi sorában csökken. A nikkel- és kobaltkomplexek esetében a bromid- és kloridkomplexek termikus stabilitása kb. megegyezik, a rodanidkomplexeké nagyobb.

E látszólagos ellentétes stabilitási tendencia azt mutatja, hogy a halogenid-, illetve pszeudohalogenidionoknak a fém–piridin-nitrogén kötés erősségére gyakorolt hatása több, de legalább két egymással ellentétes hatásra vezethető vissza. E ligandumokon az elektronsűrűség a $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{SCN}^-$ sorban csökken, polarizálhatóságuk viszont e sorban nő. Így az erősebben polarizáló hatású központi fémionok esetében (pl. Cu^{2+}) a ligandumok polarizálódása a domináló faktor. Minél erősebb a polarizálható anion kapcsolata a fémhez, annál jobban csökkenti ez a koordináció a fém effektív töltését és ezzel a piridin iránti affinitását.

A merev, kevésbé polarizáló ionok esetében, mint a kadmium (lezárt, gömbszimmetrikus d^{10} elektronhéj) az anionok polarizálhatósága nem vagy alig játszik szerepet, így azok eredeti növekvő negativitásuk sorrendjében ($\text{SCN}^- < \text{Br}^- > \text{Cl}^-$) csökkenti a központi atom effektív töltését és ennek megfelelően annak a piridin iránti affinitását.

Azoknál a fémionoknál, melyek polarizálóképesség szempontjából közbenső helyet foglalnak el, a fenti két hatás párhuzamosan érvényesülhet. Az erősen polarizálható rodanidligandumot tartalmazó komplexek termikus stabilitása minden fém esetén a legnagyobb, míg a klorid- és bromidionok viszonylag kisebb polarizálhatóságkülönbsége csak annyiban érvényesül, amennyiben éppen kompenzálni tudja azok különböző negativitásának hatását.

A jodidkomplexek adatai az előző sorrendekbe nehezen illeszthetők be, tekintettel arra, hogy a jodidion nagyobb helyigénye miatt e komplexek összetétele az analóg komplexekétől eltér. Pl. a nikkel-, kobalt-, kadmium- és rézkomplexek hat

piridinligandumot tartalmaznak. Az első piridin eltávozásának csúshőmérsékletei alapján feltételezhető, hogy a nikkelkomplexek esetén mind a hat piridin a belső koordinációs szférában van kötve, és a jodidion elektrosztatikus kölcsönhatásban van a komplex kationnal. A kobalt(II)-, réz(II)- és kadmium(II)komplexekben viszont a 100 °C körüli hőmérsékleten eltávozó két piridin feltehetően nincs a fém belső koordinációs szférájában kötve.

A cink és a mangán dipiridinátkomplexet képez, de termikus bomlásuk menete különböző, és így összehasonlításuk nem indokolt. Komplex-kémiai szempontból nem hasonlíthatók össze azoknak a komplexeknek a bomláshőmérsékleti adatai sem, amelyeknél a piridin eltávozása előtt megolvad a minta (pl. cinkkomplexek esetén). Az olvadáék megváltozott felületi viszonyai, fajhője ugyanis megváltoztatják a termikus bomlás menetét.

Összehasonlítás céljából elvégeztük néhány piridin-nitrát és -szulfát vegyes komplex derivatográfias vizsgálatát is.

A $\text{Ni}(\text{Py})_6(\text{NO}_3)_2$ és az analóg kobaltkomplex termikus bomlásának menetéből (első lépésben egyszerre 3 piridin távozik el) és a bomláshőmérsékletekből arra következtethettünk, hogy e komplexekben mind a hat piridin a belső koordinációs szférában helyezkedik el.

E következtetés alátámasztására felvettük a komplex infravörös színképét, amelyben az ionosan gyengén kötött nitrátra jellemző sávok jelentek meg, igazolva, hogy a nitráttal valóban csak elektrosztatikusan kapcsolódik a komplex kationhoz.

A nitrátkomplexek bomláshőmérsékleteit a megfelelő jodidkomplexeikkel összehasonlítva feltételezhető, hogy a $\text{Co}(\text{Py})_6\text{I}_2$ -komplexben, ellentétben az analóg nitrátkomplexszel, két piridin nem kapcsolódik koordinatív kötéssel a fémhez, míg a $\text{Ni}(\text{Py})_6\text{I}_2$ piridinligandumai a nitrátkomplexhez hasonló módon a belső szférában vannak.

A jodidtartalmú komplexnek a nitrátkomplexnél jelentősen nagyobb stabilitását azzal magyarázhatjuk, hogy a $\text{Ni}(\text{Py})_6\text{I}_2$ esetében a piridin hidrogénhidakkal a negatív jodidokhoz is kötődik. Ez a jelenség a nitrátkomplex esetén a kevésbé negatív NO_3^- miatt nem jelentkezik.

A nikkel és kobalt $\text{M}(\text{Py})_3\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vegyes komplexek bomláshőmérsékletei azt mutatják, hogy a piridinek a belső koordinációs szférában vannak kötve. E komplexek infravörös spektrumán az egyfogú ligandumként kötött szulfátra jellemző négy rezgési sáv (430, 600, 960, 1120 cm^{-1}) jelent meg. A komplex egy molekula kristályvize is valószínűleg a belső koordinációs szférában van. Erre utal a magas bomláshőmérséklet (300 °C felett) és a viszonylag alacsony OH vegyértékrezgés (3100–3300 cm^{-1}). Mind a nitrát, mind a szulfát vegyes komplexek esetében az Irwing–Williams-stabilitási sornak megfelelően a nikkelkomplexek stabilitása a kobaltkomplexeinél nagyobb.

A kobalt-pikolin-klorid vegyes komplexek vizsgálatával a metilsubstitúensnek a fém–donor-N kötésre gyakorolt hatását kívántuk követni. (Az

analóg nikkellkomplexek közül a β - és γ -pikolin vegyes komplexeket már vizsgálták^{5, 18}.)

A kobaltkomplexek bomlási csúshőmérsékletei azt mutatják, hogy a β - vagy γ -helyzetű metilcsoport a N-donoratomon az elektronsűrűséget növeli, ami a fém—donor-N kötés kovalenciájának növekedését okozza. A metilcsoport elektron-taszító hatása — mint a Hammett-féle σ -értékek alapján várható volt — para-helyzetből jobban érvényesül, mint meta-helyzetből.

A szubsztituens különböző mértékű szterikus gátlás miatt is befolyásolni tudja a komplex összetételét és stabilitását. Ez magyarázza, hogy az α -pikolin a N-donoratommal szomszédos metilcsoportja megakadályozza tetrapiridinszármazék képződését, és e komplex termikus stabilitása kisebb, mint az analóg $\text{Co(Py)}_2\text{Cl}_2$ vegyes komplexé.

A β -pikolin már képez $\text{Co(Py)}_4\text{Cl}_2$ -vel analóg összetételű vegyes komplexet, melynek bomlása azonban még különbözik az analóg piridinkomplexétől. A γ -pikolinkomplex összetétele és bomlásmenete teljesen megegyezik az analóg piridinkomplexével, csak a magasabb bomláshőmérsékletek mutatják a metilcsoport elektronsűrűség-növelő hatását.

Gill és munkatársai¹⁹ a piridin vegyes komplexek infravörös vizsgálata során rámutattak, hogy a fémkomplexekben a piridinsávok frekvenciája alig függ a fém központi atom minőségétől. Csak a 630 cm^{-1} körül megjelenő $\gamma_{\text{C-C}}$ síkban deformációs rezgés és a $420\text{--}440\text{ cm}^{-1}$ között megjelenő $\delta_{\text{C-C}}$ síkra merőleges deformációs rezgés frekvenciája volt különböző az egyes fémkomplexekben. Gill és munkatársai szerint a központi atom ionrádiusza csökkenésével és ezzel polarizálóképességének növekedésével nő e rezgések energiája. Úgy véljük, hogy e piridinsávok frekvenciaváltozása a fém—piridin-N koordinatív kötés erősségének megváltozásának eredményeképpen változik meg. Ezért a 3., 4. és 5. táblázatban a komplexek bomláshőmérsékletét összevetettük a $\gamma_{\text{C-C}}$ rezgés

3. táblázat

Komplex	Bomlási csúshőmérséklet, C°	$\gamma_{\text{C-C}}$, cm^{-1}
$\text{Mn(Py)}_2\text{Cl}_2$	180	627
$\text{Co(Py)}_2\text{Cl}_2$	200	632
$\text{Cu(Py)}_2\text{Cl}_2$	230	644
$\text{Zn(Py)}_2\text{Cl}_2$	210	638
$\text{Cd(Py)}_2\text{Cl}_2$	160	626

frekvenciájával. Látható, hogy különböző fémet tartalmazó analóg összetételű komplexekben (3. táblázat) éppúgy, mint azonos fémet, de különböző számú piridint tartalmazó komplexekben (4. táblázat) a termikus stabilitás növekedésével, azaz a fém—nitrogén kötés kovalenciájának növekedésével, a $\gamma_{\text{C-C}}$ frekvencia is nőtt. A vegyes komplexekben a kloridligandumnak bromiddal

¹⁸ N. Hudruc, L. Odochian, J. A. Schneider et E. Segal: Rev. Roum. Chim., 11. 1453. 1966.

¹⁹ N. S. Gill, R. S. Nyholm, G. A. Barclay T. J. Christie and P. J. Pauling: J. Inorg. Nucl. Chem., 18. 88. 1961.

4. táblázat

Komplex	Bomlási csúshőmérséklet C°	$\gamma_{\text{C-C}}$, cm^{-1}
$\text{Co(Py)}_4\text{Cl}_2$	115	624
$\text{Co(Py)}_2\text{Cl}_2$	200	632
Co(Py)Cl_2	250	637
$\text{Co(Py)}_{2/3}\text{Cl}_2$	300	640
$\text{Co(Py)}_4\text{Br}_2$	120	625
$\text{Co(Py)}_2\text{Br}_2$	215	632
$\text{Cd(Py)}_2\text{Br}_2$	170	627
Cd(Py)Br_2	260	638

5. táblázat

Komplex	Bomlási csúshőmérséklet, C°	$\gamma_{\text{C-C}}$, cm^{-1}
$\text{Co(Py)}_2\text{Cl}_2$	200	632
$\text{Co(Py)}_2\text{Br}_2$	215	632
$\text{Cd(Py)}_2\text{Cl}_2$	160	626
$\text{Cd(Py)}_2\text{Br}_2$	170	627
$\text{Co(Py)}_4\text{Cl}_2$	115	624
$\text{Co(Py)}_4\text{Br}_2$	120	625

történő cseréje (5. táblázat) mind a termikus bomláshőmérsékletekben, mind az infravörös frekvenciákban kisebb, de azonos tendenciájú változást okozott.

A termikus bomlástermékek vizsgálata

Az analóg összetételű komplexek a bevezetőben vázolt eltérő bomlásmenetének értelmezésére a $\text{Co(Py)}_4\text{Cl}_2$ és $\text{Co(Py)}_4\text{Br}_2$ vegyes komplexek termikus bomlástermékeit, a bomlásfolyamat megfelelő hőmérsékleten történő befagyasztásával előállítottuk. Nagy spinszámú kobalt(II)komplexek esetén azok mágneses szuszceptibilitásából (a pályamomentum-hozzájárulás mértékéből) a koordinációs szféra szimmetriájára lehet következtetni. Ezért meghatároztuk a tetrapiridínátkomplexek és termikus bomlástermékeik mágneses szuszceptibilitását szobahőmérsékleten. Az abból számított μ_{eff} értékeket a 6. táblázatban foglaltuk össze.

Ismeretes, hogy nagy spinszámú d^7 elektron-szerkezetű komplexeknél oktaéderes szimmetria esetén jelentősen nagyobb pályamomentum-hozzájárulás várható, mint tetraéderes szimmetriánál. A 6. táblázat adatai egyértelműen mutatják tehát,

6. táblázat

Kobalt(II)komplexek mágneses momentumai (Spin only érték: 3,88 B. M.)

Komplex	μ_{eff} , B. M.	Sztereokémia
$\text{Co(Py)}_4\text{Cl}_2$	4,72	torzult oktaéder
$\text{Co(Py)}_2\text{Cl}_2$	5,08	torzult oktaéder
Co(Py)Cl_2	5,46	
$\text{Co(Py)}_4\text{Br}_2$	4,76	torzult oktaéder
$\text{Co(Py)}_2\text{Br}_2$	4,40	tetraéder

hogy míg a klorid vegyes komplex bomlása nem eredményez tetraédes koordinációs szférát, a $\text{Co(Py)}_4\text{Br}_2$ termikus bontása útján előállított $\text{Co(Py)}_2\text{Br}_2$ torzult tetraédes szimmetriájú. Az analóg összetételű kloridkomplexekben feltehetőleg kloridhidak biztosítják a kobalt(II) központi atom torzult oktaédes környezetét.

Feltételezhető, hogy a klorid-, illetve bromid-ligandumok eltérő hídképző képessége magyarázza a komplexek különböző bomlásmenetét. A halogenidhidakat tartalmazó polinukleáris képződményeknél ugyanis törtszámú mól piridin eltávozásánál is jelentkezhet töréspont a termikus bomlásgörbén.

Az előállított termikus bomlástermékeket infravörös színképükkel is jellemeztük. Megállapítottuk, hogy ezek a színképek éppúgy, mint a mágneses adatok, megegyeznek a Gill és munkatársai által szintetikus úton előállított analóg összetételű komplexekével. A kétféle módszerrel tehát azonos terméket nyertünk.

Összefoglalás

$\text{M(Py)}_n\text{X}_z$ vegyes komplexek (ahol $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ; $\text{Py} =$ piridin, α -, β - vagy γ -pikolin; $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , OCN^- , SCN^- , NO_3^- , SO_4^{2-} és $n = 2, 3, 4, 6$; $z = 1, 2$) derivatográfiai vizsgálata alapján meghatároztuk a

fém—piridin-N kötés stabilitását befolyásoló tényezőket.

Mágnesszuszeptibilitás-mérések alapján valószínűsítettük a termikus bomlás közbenső termékeiben a kobalt(II) központi atom koordinációs szférájának sztereokémiáját.

Thermal analysis of metal complexes, III. Investigation of the thermal decomposition of pyridine halide (pseudohalide) mixed complexes and of their decomposition products. Gy. Liptay, K. Burger, É. Mocsári-Fülöp and I. Porubszky

On the basis of the thermal investigation of $\text{M(Py)}_n\text{X}_z$ mixed complexes (where $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ; $\text{Py} =$ pyridine; or α -, β - or γ -picoline; $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , OCN^- , SCN^- , NO_3^- , SO_4^{2-} and $n = 2, 3, 4, 6$; $z = 1, 2$), the factors influencing the stability of the metal—pyridine-N bond have been determined.

On the basis of the measured magnetic susceptibilities the symmetry of the coordination sphere of the central atom has been established in the intermediate products formed by the thermal decomposition of cobalt(II) complexes.

Budapesti Műszaki Egyetem Alkalmazott Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1970. II. 13.

Fémkomplexek termikus vizsgálata, IV.*

A vas—piridin vegyes komplexek és termikus bomlástermékeik Mössbauer-vizsgálata

BURGER KÁLMÁN, LIPTAY GYÖRGY**, KORECZ LÁSZLÓ***, KIRÁLY ISTVÁN*** és PAPP-MOLNÁR ETELKA

Fémkomplexek termikus bomlásának és e bomlás termékeinek vizsgálatára számos szerkezetvizsgáló módszert alkalmaznak¹. A Mössbauer-féle izomereltolódás- és kvadrupólusfalhasadás-értékek információt szolgáltatnak az elektronsűrűségre és az elektromos térgradiensre a vas atommag helyén. Miután a fémkomplexek termikus bomlása a vas elektronszerkezetének megváltozását eredményezi, a Mössbauer-effektus alkalmazásnak látszik vaskomplexek termikus bomlástermékeinek vizsgálatára.

A vas(II) piridinnel és halogenid-, illetve pseudohalogenidionokkal képezett vegyes komplexek Mössbauer-vizsgálatával többen is foglal-

koztak²⁻⁶. A $\text{Fe(Py)}_4\text{Cl}_2$ Mössbauer-paramétereit pl. hárman is egymástól függetlenül meghatározták^{2, 4, 6}, adataik azonban ellentmondóak, ugyancsak különbözőek a $\text{Fe(Py)}_4(\text{SCN})_2$ Erickson³, illetve Goldanszkij⁵ által meghatározott Mössbauer-adatai is (1. táblázat).

A $\text{Fe(Py)}_4(\text{SCN})_2$ kétféle, egy sárga és egy ibolyaszínű „módosulatban” állítható elő. A kétféle komplex formát Spacu és munkatársai⁷ cisztransz izomereknek tartották. Erickson³ és Ablov⁵ Mössbauer-vizsgálatai (a komplex kétféle formájá-

² J. F. Duncan, R. M. Golding and K. F. Mok: J. Inorg. Nucl. Chem., 28. 1114. 1966.

³ N. E. Erickson and N. Sutin: Inorg. Chem., 5. 1834. 1966.

⁴ T. Tominaga, T. Marimoto, M. Takeda and N. Saito: Inorg. Nucl. Chem. Letters, 2. 1966.

⁵ A. Y. Ablov, V. I. Goldanszkij, E. N. Makarov i R. A. Sztukan: Dokl. Akad. Nauk, 173. (3) 595. 1967.

⁶ A. Martin, G. Szabó, I. Dézsi, A. I. Kiss: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 52. 215. 1967.

⁷ P. Spacu, M. Feodorescu, C. Lepadata: Rev. Roum. Chim., 9. 39. 1964.

* III. közlemény: ¹⁷.

** Budapesti Műszaki Egyetem Alkalmazott Kémia Tanszéke.

*** Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Atomfizikai Tanszéke.

¹ W. W. Wendlandt and J. P. Smith: The thermal properties of transition-metal ammine complexes. Elsevier, Amsterdam, 1967.