

Heterogene Reaktionen fester Nickel(II)-Komplexe. VII. Thermische Zersetzung zweier Isomere von $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{Chinolin})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

E. JÓNA, T. ŠRAMKO und J. GAŽO

*Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Slowakischen Technischen Hochschule,
880 37 Bratislava*

Eingegangen am 7. Juni 1972

Zur Publikation angenommen am 29. Januar 1973

Die thermische Zersetzung zweier Hydratisomere von $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Q}_2]$ (*I*) und $[\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (*II*) ($\text{Q} = \text{Chinolin}$) wurde untersucht.

Die Ergebnisse zeigen, daß die zum Abtrennen von zwei Mol H_2O und zur Reorganisation des Kristallgitters notwendige Energie bei (*I*) wesentlich niedriger ist ($\Delta H_I = 6,3 \text{ kcal Mol}^{-1}$) als bei (*II*) ($\Delta H_{II} = 19,7 \text{ kcal Mol}^{-1}$).

Weiter wurde gefunden, daß die Zersetzung von (*I*) in zwei Stufen ($-2\text{H}_2\text{O}$; -2Q) verläuft, während sie bei *II* dreistufig ist ($-2\text{H}_2\text{O}$; $-(0,62 \text{ bis } 1 \text{ Q})$; $-(1,38 \text{ bis } 1 \text{ Q})$). Die Ursachen der Gewichtsverlustschwankungen bei *II* werden besprochen.

Studied was the thermal decomposition of two hydrate isomers of $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Q}_2]$ (*I*) and $[\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (*II*) ($\text{Q} = \text{quinoline}$).

The results show that the energy necessary for the separation of two moles H_2O and reorganization of the crystal lattice is for *I* essentially lower ($\Delta H_I = 6.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) than for *II* ($\Delta H_{II} = 19.7 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Besides it has been found that the decomposition of *I* takes place in two steps ($-2\text{H}_2\text{O}$; -2Q), while that of *II* is a three step process ($-2\text{H}_2\text{O}$; $-(0.62 \text{ to } 1 \text{ Q})$; $-(1.38 \text{ to } 1 \text{ Q})$). The reasons for variations in the loss of weight for *II* are discussed.

Eine der Möglichkeiten die Beziehungen zwischen der Struktur und der Reaktivität von Koordinationsverbindungen in festem Zustand, sowie die Mechanismen der Substitutionsreaktionen von Feststoff-Komplexen zu untersuchen, ist das Studium ihrer thermischen Zersetzung [1]. Da die kinetische Analyse [2–5] in festem Zustand mit Schwierigkeiten verbunden ist [6], wenden sich die Autoren eher der stereochemischen Analyse der Ausgangsprodukte sowie der gebildeten Zersetzungsprodukte zu [7, 8], bei gleichzeitigem Studium ihrer thermischen Stabilität [9]. Dabei erscheint es vorteilhaft [10], wenn entweder der Ausgangskomplex oder die Endprodukte in Form von Isomeren auftreten. Mit Rücksicht auf diesen Umstand richteten wir unsere Aufmerksamkeit in der vorliegenden Arbeit auf die thermische Zersetzung zweier Hydratisomere von $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{Chinolin})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, insbesondere untersuchten wir die Wirkung der unterschiedlich gebundenen Wassermoleküle auf die Zersetzungstöchiometrie und die Struktur der erhaltenen Produkte. Die Arbeit ist ein Teil eines breiter konzipierten Forschungsproblemkomplexes, der die Ermittlung von Informationen über den Mechanismus heterogener Substitutionsreaktionen fester Nickel(II)-Komplexe zum Ziele hat [4, 5, 11].

Experimenteller Teil

Die verwendeten Chemikalien, analytischen Methoden, der Bereitungsvorgang und die Analysenergebnisse der untersuchten Komplexverbindungen sind in Arbeit [12] beschrieben.

Die thermische Zersetzung wurde auf einem Derivatograph des Typs OD 102 (MOM, Budapest) verfolgt. Die Beschreibung des Apparates und seiner Funktion sind in Arbeit [13] enthalten. Platintiegel mit einer Öffnung im Boden und einem oberen Durchschnitt von 14 mm sowie Pt, Pt-Rh Thermoelemente wurden verwendet. Die Einwaage betrug bei beiden Proben je 100 mg, die Empfindlichkeit: DTA 1/2, DTG 1/5, TG 100 mg; die Geschwindigkeit des Temperaturanstiegs war $\sim 3^\circ\text{C}/\text{min}$. Die Messungen wurden in Luftatmosphäre vorgenommen. Die Derivatogramme sind auf Abb. 1 und 2 dargestellt.

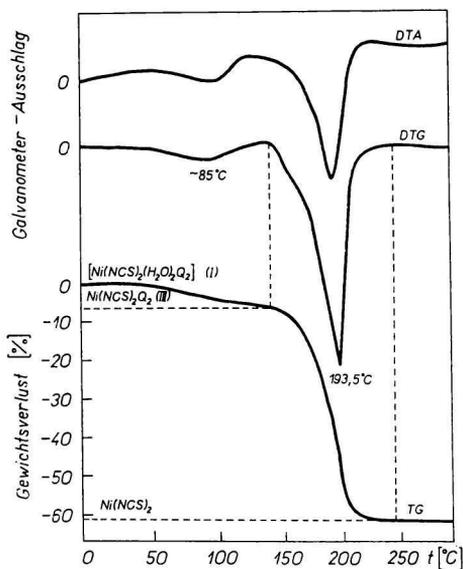


Abb. 1. Derivatogramm des Isomers I.

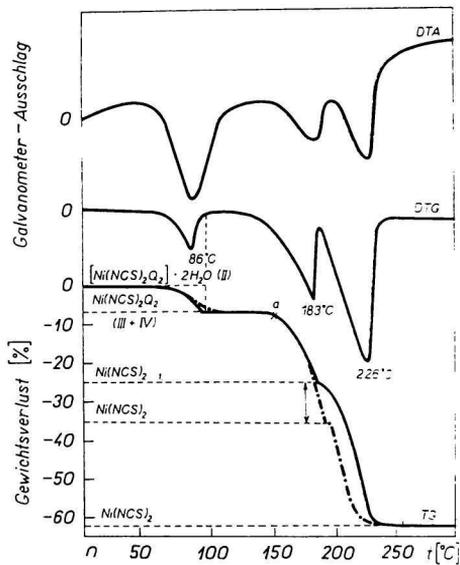


Abb. 2. Derivatogramm des Isomers II.

Die Zersetzungswärme (ΔH) wurden mit dem Differentialkalorimeter DSC-1 B (Perkin-Elmer) gemessen. Zum Messen wurden Aluminiumbehälter benutzt, die im aufgepreßten Deckel zwei Öffnungen vorwiesen. Die Einwaage betrug 5 mg, die Heizgeschwindigkeit $8^\circ\text{C}/\text{min}$. bei einer Empfindlichkeit von 4 mcal/s.

Während der Messungen floß getrockneter Stickstoff (20 ml/min) durch den Meßkopf, Das Kalibrieren der Temperaturachse erfolgte mit Hilfe der Schmelzwärme von reinem Indium. Die ermittelten Werte für ΔH , die dem Entweichen von zwei Mol Wasser aus den Hydratisomeren I und II entsprechen, betragen: $\Delta H_I = 6,3 \text{ kcal Mol}^{-1}$, und $\Delta H_{II} = 19,7 \text{ kcal Mol}^{-1}$. (Zwischen zwei ΔH -Werten, die bei derselben Verbindung und unter gleichen Bedingungen gemessen wurden, betrug die Differenz weniger als 4%.)

Die Ultrarotspektren der festen Proben in KBr wurden mit einem Doppelstrahl-Spektralphotometer des Typs UR-10 (Zeiss, Jena) gemessen.

Diskussion

Für das Studium der Zusammenhänge zwischen der Struktur und der Reaktivität von Koordinationsverbindungen eignen sich, wie aus Literaturangaben ersichtlich [1, 16], am besten jene Komplexverbindungen als Ausgangsmaterial, die in Form von Isomeren vorkommen. In vorhergehenden Arbeiten [5, 15] befaßten wir uns mit dem Studium der thermischen Zersetzung von Konfigurationsisomeren, die für Nickel(II)-Komplexe am typischsten sind [14]. Im Zusammenhang mit der Untersuchung der Konfigurationsisomere $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_2$ gelang es uns auch zwei strukturell unterschiedliche Formen des Komplexes $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu bereiten. Wie die Resultate der angewendeten indirekten Methoden [12] zeigen, handelt es sich dabei um zwei Komplexe von hexakoordinierter, tetragonal-bipyramidaler Struktur, die sich durch verschiedene Anordnung der primären Koordinationssphäre unterscheiden. Beim Isomer *I* ist die NCS-Gruppe endbindig ($\bar{\nu}(\text{C}-\text{N}) = 2125 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}(\text{C}-\text{S}) = 775 \text{ cm}^{-1}$), woraus die Komplexzusammensetzung $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Q}_2]$ folgt [18, 20], während beim Isomer *II* die NCS-Gruppe end- und brückenbindig vorkommt ($\bar{\nu}(\text{C}-\text{N}) = 2125$ und 2158 cm^{-1} , $\bar{\nu}(\text{C}-\text{S}) = 760$ und 777 cm^{-1}), ein Umstand, der die Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bedingt.

Im Weiteren untersuchten wir den Einfluß der verschieden gebundenen Wassermoleküle in den beiden Isomeren, auf deren thermische Zersetzung.

Wie aus den Derivatogrammen (Abb. 1 und 2) und den kalorimetrischen Messungen (Abb. 3) hervorgeht, können bei den Hydratisomeren von $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ die verschieden gebundenen Wassermoleküle auch mit diesen Methoden deutlich identifiziert werden. Während sich beim Isomer *I* die beiden H_2O -Moleküle allmählich auflösen und sich dies durch ein unausgeprägtes Minimum auf der DTA-Kurve anzeigt, ist es beim Isomer *II* ein intensiver endothermischer Effekt, der auch auf der TG-Kurve eine scharfe Biegung bewirkt. Die zum Ablösen der koordinierten Wassermoleküle und zur Reorganisation der Anordnung beim Ausgangsstoff *I* notwendige Energie ist wesentlich

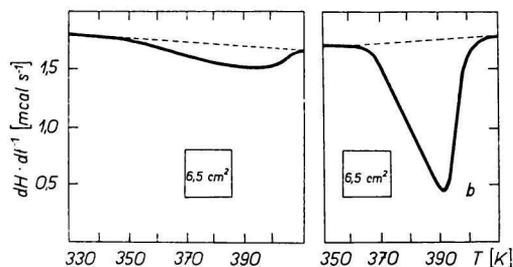


Abb. 3. Graphische Abhängigkeiten der Geschwindigkeiten der Wärmeaufnahme von der Temperatur des a) Isomers *I*; b) Isomers *II*.

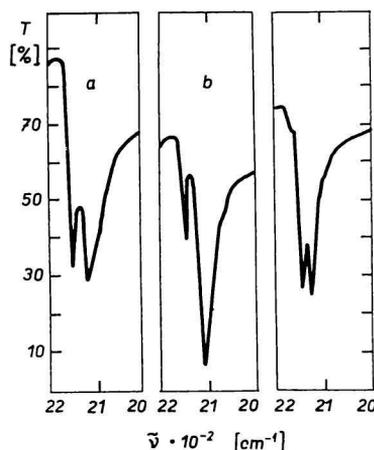


Abb. 4. Ultrarot-Absorptionsspektren von a) $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_2$, gewonnen aus dem Isomer *I*; b) $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_2$ aus dem Isomer *II*; c) $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}$.

geringer ($\Delta H_I = 6,3 \text{ kcal Mol}^{-1}$), als beim Isomer *II* ($\Delta H_{II} = 19,7 \text{ kcal Mol}^{-1}$), wo sich das Wasser außerhalb der primären Koordinationssphäre befindet. Dieses Ergebnis zeigt gute Übereinstimmung mit den Erkenntnissen über das thermische Verhalten der Kristallhydrate des angegebenen Typs [17].

Aus den Derivatogrammen der Isomere *I* und *II* können auch noch andere Folgerungen abgeleitet werden. Das Isomer *I* ist bis zu 40°C gewichtsstabil und die thermische Zersetzung verläuft in zwei separaten Stufen. Der den einzelnen Zersetzungsstufen entsprechende Gewichtsverlust (6,7 und 61,3%) stimmt mit den berechneten Werten gut überein ($-2\text{H}_2\text{O} = 7,74\%$; $-2\text{H}_2\text{O}$; $-2\text{Q} = 62,7\%$). Mittels der DTG-Kurven können die einzelnen Stufen der Zersetzung scharf abgegrenzt werden. Die Maxima der Zersetzungsgeschwindigkeiten der einzelnen Prozesse befinden sich bei den Temperaturen von ~ 85 und $193,5^\circ\text{C}$. Die Zersetzung von Isomer *I* ist laut den DTA-Kurven ein endothermischer Prozess. Das Derivatogramm von Isomer *II* zeigt, daß dieses bis zu $63,5^\circ\text{C}$ gewichtsbeständig bleibt und die thermische Zersetzung verläuft in drei gesonderten Stufen. Der der ersten Zersetzungsstufe entsprechende Gewichtsverlust von 7,0% zeigt mit dem berechneten Wert für das Entweichen von 2 Mol H_2O eine im ganzen gute Übereinstimmung. Der Gewichtsverlust, der der zweiten Zersetzungsstufe entspricht, schwankt bei Proben, die auf dieselbe Art bereitet wurden, zwischen 0,62 bis 1 Mol Chinolin (auf Abb. 2 mit Pfeil bezeichnet), was die DTG- und DTA-Kurven durch verschieden große Ausschwenkungen anzeigen. Das Endprodukt der Zersetzung bis 300°C ist $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ mit tetragonaler Symmetrie der Koordinationssphäre und dreibindigen NCS-Gruppen in Brückenfunktion [19], das im Gebiet von $260-320^\circ\text{C}$ gleiches Gewicht zeigt.

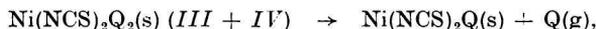
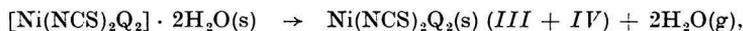
Wie aus Abb. 1 und 2 zu ersehen ist, werden nach Entweichen der zwei Wassermoleküle aus den hydratierten Isomeren *I* und *II* Komplexverbindungen gebildet, die die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_2$ aufweisen, die sich jedoch weiter unterschiedlich zersetzen: Der Komplex $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_2$ ist nämlich in zwei isomeren Formen bekannt [14]. Das grüne Isomer von pseudooktaedrischer Konfiguration (*III*) wird in einer Stufe zersetzt [5, 15], während das rote Isomer mit quadratischer Konfiguration (*IV*) bei der Zersetzung zwei Stufen zeigt, wobei der Komplex $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}$ als Zwischenprodukt gebildet wird. Auf Grund dieser Ausführungen kann angenommen werden, daß durch die thermische Zersetzung des Hydratisomeis *I* der Komplex *III* entsteht, der sich in einer Stufe weiter zersetzt, d. h. die zwei Chinolinmoleküle entweichen auf einmal (Abb. 1), während die thermische Zersetzung von Isomer *II* zum Komplex *IV* führt, der sich in zwei Stufen weiter zersetzt (Abb. 2). Es zeigte sich jedoch, daß die Diffraktogramme der Zwischenprodukte $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_2$ von beiden Isomeren gleich sind und identisch mit dem Pulver-Diffraktogramm von Komplex *III*, das in Arbeit [20] veröffentlicht wurde. Die Ultrarot-Absorptionsspektren dieser Proben zeigen jedoch, daß der Komplex $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_2$ aus dem Isomer *I* im Gebiet von $1900-2200 \text{ cm}^{-1}$ durch zwei praktisch gleich intensive Banden (bei 2115 und 2153 cm^{-1}) (Abb. 4a) charakterisiert wird, die der brückenbindigen und der endbindigen NCS-Gruppe im grünen Konfigurationsisomer *III* entsprechen [14]. Bei $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_2$ aus dem Isomer *II* zeigt die Bande bei $\sim 2115 \text{ cm}^{-1}$, die gleichzeitig für die endbindige M-NCS-Gruppe im roten Isomer *IV* kennzeichnend ist [14], eine deutliche Verstärkung ihrer Intensität (Abb. 4b), was bei Erwärmen dieser Probe noch ausgeprägter in Erscheinung tritt, wobei jedoch noch kein wesentliches Entweichen des Chinolins verzeichnet wurde (Punkt *a* auf der TG-Kurve auf Abb. 2). Hieraus folgt, daß bei der Zersetzung von Isomer *II* wahrscheinlich zuerst der Komplex *III* gebildet wird, der dann allmählich in den roten Komplex *IV* übergeht, wie dies auch bei makroskopischer Untersuchung beobachtet werden kann.

Die anwesenden Keime von Komplex *IV* katalysieren dann seine weitere Bildung, was auch experimentell nachgewiesen wurde, u. zw. teils durch Stehenlassen (3 Jahre lang) des Isomers *II* in geschlossenem Gefäß, wenn die Probe allmählich Wasser abgibt und das ganze Volumen in den roten Komplex *IV* übergeht, teils bei der thermischen Zersetzung des Komplexes $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [20]. Damit kann auch der Zweistufenverlauf der weiteren Zersetzungsphase erklärt werden, sowie der Umstand, daß die einzelnen Proben von Isomer *II*, obwohl durch analogen Vorgang bereitet, bei Erwärmen nicht immer genau 1 Mol Chinolin abgeben, sondern der Verlust bewegt sich zwischen 0,62 (auf Abb. 2 durch volle Linie bezeichnet) und 1 Mol Chinolin (auf Abb. 2 durch Strich-Punkt-Linie angegeben). Bei allmählicher Zersetzung dieser Proben kommt es offensichtlich zu keiner vollständigen Umwandlung auf den roten Komplex *IV*, was die beobachtete Streuung und die Asymmetrie der Zersetzungskurve verursacht. Die Pulverdiffraktogramme und die Diffusions-Reflexionsspektren der Komplexe $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_{0,62-1}$ sind jedoch immer gleich und identisch mit den für $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}$ [15] veröffentlichten Angaben, für welchen Komplex wir die Koordinationsnummer 5 nachgewiesen haben und die auf eine wahrscheinlich trigonal-bipyramidale Struktur mit dem Triplett-Grundzustand ${}^3E'(F)$ der Symmetrie D_{3h} hinwiesen. Für Komplexe mit dieser Konfiguration wurden zwei Banden ($\bar{\nu}(\text{C}-\text{N})$) beobachtet [21], die beim Komplex $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}$ bei 2130 und 2145 cm^{-1} auch identifiziert wurden (Abb. 4c).

Abschließend kann festgestellt werden, daß das unterschiedlich gebundene Wasser in den Hydratisomeren $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*I* und *II*) ausgeprägte Unterschiede verursacht u. zw. nicht nur in der Energie, die notwendig ist um dieses abzuspalten und um das Kristallgitter zu reorganisieren, sondern auch für die Stöchiometrie der Zersetzung. Das Isomer *I* zersetzt sich in zwei Phasen, die durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden können:



Die Zersetzung von Isomer (*II*) geschieht in drei Stufen, im Idealfall entsprechend den Gleichungen:



Die Bildung der Keime von Isomer *II'* wurde also nur bei der Zersetzung von Isomer *II* beobachtet. Dies hängt wahrscheinlich mit der Tatsache zusammen, daß nach Entweichen der zwei Wassermoleküle bei der Zersetzung von Isomer *II*, die weitere Zersetzung nicht sofort einsetzt (zum Unterschied von Isomer *I*), sondern ein Zeitintervall ohne Gewichtsänderung anhält, der dem horizontalen Abschnitt der TG-Kurve im Temperaturbereich von 100–150°C entspricht (Abb. 2) und die Bildung der Keime ermöglicht.

Die Autoren danken Herrn Dipl. Ing. J. Mikovič vom Institut für Polymere der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava, für die durchgeführten Messungen der Zersetzungstemperaturen.

Literatur

1. Basolo, F. und Johnson, R. C., *Coordination Chemistry*. Benjamin, New York 1964. Russische Übersetzung: *Chimija koordinacionnych sojedinenij*, S. 166. Izd. Mir, Moskau 1966.
2. Zsakó, J., Várhelyi, Cs. und Kékedy, E., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 2637 (1966).
3. Zsakó, J., Várhelyi, Cs. und Kékedy, E., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **51**, 53 (1967).
4. Jóna, E., Jesenák, V. und Šramko, T., *Chem. Zvesti* **23**, 420 (1969).
5. Jóna, E., Šramko, T., Gažo, J. und Sirota, A., *Proceedings of the 3rd Conference on Coordination Chemistry*, S. 155. Smolenice—Bratislava 1971.
6. Zsakó, J., *J. Phys. Chem.* **72**, 2406 (1968).
7. Brown, D. H., Nuttall, R. H. und Sharp, D. W. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 1151 (1964).
8. Allan, J. R., Brown, D. H., Nuttall, R. H. und Sharp, D. W. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 1529 (1965).
9. Liptay, G., Burger, K., Mocsári-Fülöp, E. und Porubszky, I., *J. Thermal. Anal.* **2**, 25 (1970).
10. Sienko, M. J., Plane, R. A. und Hester, R. E., *Inorganic Chemistry*. Benjamin, New York 1965. Russische Übersetzung: *Strukturnaja neorganičeskaja chimija*, S. 153. Izd. Mir, Moskau 1968.
11. Jóna, E., Šramko, T. und Gažo, J., *Chem. Zvesti* **22**, 648 (1968).
12. Jóna, E., Šramko, T. und Gažo, J., *Chem. Zvesti* **27**, 145 (1973).
13. Paulik, F., Paulik, J. und Erdey, L., *Z. Anal. Chem.* **160**, 241 (1958).
14. Jóna, E., Šramko, T., Kohout, J., Sirota, A. und Gažo, J., *Chem. Zvesti* **25**, 241 (1971).
15. Jóna, E., Šramko, T. und Gažo, J., *J. Thermal. Anal.* **4**, 61 (1972).
16. Langford, C. H. und Gray, H. B., *Ligand Substitution Processes*. Benjamin, New York 1965. Russische Übersetzung: *Processy zameščenija ligandov*, S. 117. Izd. Mir, Moskau 1969.
17. Garner, W. E., *Chemistry of the Solid State*. Russische Übersetzung: *Chimija tverdrovo sostojanija*, S. 283. Izd. inostranoj literatury, Moskau 1961.
18. Ďurčanská, E., Jóna, E., Garaj, J. und Šramko, T., *Sborník přednášek XXVIII. sjezdu Čs. chemické společnosti*, S. 38. Pardubice 1972.
19. Flint, C. D. und Goodgame, M., *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 442.
20. Šramko, T. und Jóna, E., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **37**, 1645 (1972).
21. Ciampolini, M. und Nardi, N., *Inorg. Chem.* **6**, 445 (1967).

Übersetzt von T. Guttmannová