

# UNTERSUCHUNG DER PYRIDIN-CYANAT- MISCHKOMPLEXE VON ÜBERGANGSMETALLEN\*

Von

I. PORUBSZKY, Á. NÉMETH, P. HORVÁTH und G. LIPTAY

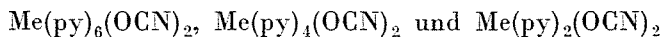
Lehrstuhl für Angewandte Chemie, Technische Universität Budapest

Eingegangen am 19 April 1971

In den früheren Mitteilungen [1, 2] haben wir über die thermischen Eigenschaften und die thermische Zersetzung der Pyridin-Rhodanid-Mischkomplexe sowie über die Untersuchung der während der Zersetzung entstandenen Zwischenprodukte berichtet. Nachfolgend wurde auch der Einfluß der stärkeren oder schwächeren Elektronegativität des Donoratoms des anionischen Liganden auf die thermische Stabilität der Übergangsmetall-Mischkomplexe untersucht. In der vorliegenden Mitteilung wird über die Ergebnisse der mit Pyridin-Cyanat-Mischkomplexen durchgeführten Versuche berichtet.

Diese Versuche schienen auch deshalb notwendig zu sein, weil wir in der Literatur keine Angaben über dynamische Untersuchungsmethoden der thermischen Eigenschaften dieser Verbindungen fanden.

Die zweiwertigen Übergangsmetallionen scheiden sich aus einer wässrigen Lösung in Gegenwart von Pyridin und Cyanationen als Mischkomplexe der Zusammensetzung



aus. Da die 6 Liganden enthaltenden Mischkomplexe in der Regel instabiler sind, wurden die Komplexe mit 4 oder 2 Liganden untersucht.

Bei der thermischen Untersuchung der Übergangsmetall-Pyridin-Cyanat-Mischkomplexe stellte sich heraus, daß die Pyridin-Liganden beim Erhitzen in mehreren Schritten vom zentralen Atom abgegeben werden. Einige Zwischenprodukte der thermischen Zersetzung wurden mit Hilfe des Derivatographen [3] »herauspräpariert« [1], und es wurden die IR-Spektren sowohl der unzersetzten Komplexe als auch der beim Erhitzen entstandenen Zwischenprodukte aufgenommen. Bei den meisten, sich über Intermediäre zersetzenden Kobaltkomplexen wurden auch die Werte der magnetischen Suszeptibilität bestimmt. Die Ergänzungsuntersuchungen waren wegen Mangels an entsprechenden Literaturdaten erforderlich.

\* Herrn Prof. L. Telegdy Kováts zum 70. Geburtstag gewidmet.

### Versuchsbedingungen

Über die Herstellung von Metall-Pyridin-Cyanat-Komplexen wurde zuerst von RIPAN [4] berichtet. Aus dem Gemisch der verdünnten Lösung des entsprechenden Metallsalzes und von Kaliumcyanatlösung wurden die Komplexe mit Pyridin gefällt; nach Filtration wurde der Niederschlag mit pyridinhaltigem Wasser gewaschen. Nach unseren Erfahrungen wird aber auf der Oberfläche solcher Komplexe viel Pyridin gebunden, was die genaue Bestimmung der Zusammensetzung und die Aufnahme von Derivatogrammen gleichermaßen stört. Wir prüften daher die Möglichkeit der Modifizierung dieser Methode und probierten auch andere, in der Literatur beschriebene Herstellungsmethoden aus. Im allgemeinen sind die Fällungsbedingungen der Komplexe die gleichen, nur die Nachbehandlung, die Reinigungsmethoden des Niederschlags weichen voneinander ab. Bei der von DAVIS [5] beschriebenen Methode wird der aus einer wäßrigen Lösung gefällte Komplex im Scheidetrichter mit Chloroform ausgeschüttelt; nach Verdampfen der chloroformischen Lösung erhält man die Verbindung in kristallinem Zustand. Bei der Methode von ROSENTHAL und Mitarbeitern [6] wird der gefällte Komplex aus Chloroform umkristallisiert. Die Kristalle werden nachfolgend mit kaltem Chloroform und Äther gespült und 12 Stunden in Vakuum getrocknet. NELSON und Mitarbeiter [7] hingegen trocknen den filtrierten und aus pyridinhaltigem Chloroform umkristallisierten Komplex an der Luft. Wir modifizierten die ursprüngliche Methode von Ripan, indem wir den Komplex außer pyridinhaltigem Wasser auch mit Äther spülten und die Kristalle (mit Ausnahme der Hexapyridinat-Komplexe) im Exsikkator ohne Pyridin, über Phosphorpentoxid trockneten. Die verschiedenen Methoden wurden bei der Herstellung der Nickel- und Kobalt-Pyridin-Cyanat-Komplexe geprüft; die Ergebnisse sind in Tabelle I

Tabelle I

	Metall % theoretisch	Metall % gefunden	Autor
Ni(py) <sub>4</sub> (OCN) <sub>2</sub>	12,78	12,6	[4]
		12,6	[5]
		12,9	[6]
		11,2	[7]
Co(py) <sub>4</sub> (OCN) <sub>2</sub>	9,54	9,2	[4]
		11,2	[6]
		9,2	[7]

angeführt. Die Zahlen in den Klammern deuten auf die Autoren der betreffenden Methoden hin. Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, wurden die besten Ergebnisse mit der modifizierten Methode von Ripan erzielt, die anderen Komplexe wurden daher ebenfalls mit dieser Methode hergestellt.

Bei der Methode von ROSENTHAL [6] wurde Pyridin abgegeben, bei der von NELSON [7] hingegen erhöhte sich beim Umkristallisieren der Pyridingehalt des Komplexes (vorausgesetzt, daß die Verbindung schon anfangs nicht höchsten Sättigungsgrades war).

Die Herstellung der Komplexe wurde folgendermaßen durchgeführt:

Aus den zur Hydrolyse neigenden Metallsalzen wurden konzentriert aus den anderen verdünnte wäßrige Lösungen bereitet. Zu diesen Lösungen wurde die frisch bereitete wäßrige Lösung der berechneten Menge Kaliumcyanat zugefügt und unter stetigem Umrühren wurde Pyridin tropfenweise, in Überschuß zugegeben. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde nach einigen Stunden filtriert, mit wäßrigem Pyridin, nachfolgend mit Äther gespült und schließlich im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet. Unter diesen Umständen entstanden Kobalt- und Mangan-Mischkomplexe mit 6, Nickel- mit 4, Kupfer-, Cadmium- und Zink- mit 2 und Silber-Mischkomplexe mit 1 Liganden. Aus den Komplexen mit 6 Liganden wurden die zu untersuchenden Verbindungen mit 4 Liganden durch Absaugen hergestellt.

Die thermischen Untersuchungen wurden mit dem Derivatographen von PAULIK-PAULIK-ERDEY (Typ: ORION-GYEM 676) durchgeführt. Die Einwaage betrug ca. 200 mg, die Heizgeschwindigkeit war 3 °C/min. Die Versuche wurden in Luftatmosphäre, zum Teil im spezial ausgeformten Tiegel, zum Teil im Polyplate-Probehälter durchgeführt [8].

Zur Aufnahme von IR-Spektren wurde das Spektrophotometer IKSZ-22 verwendet; die Komplexe wurden in Nujol bzw. in Hexachlorbutadien suspendiert.

Die magnetische Suszeptibilität wurde nach der Methode von FARADAY bestimmt; der Wert der magnetischen Feldstärke betrug 8000 Oersted.

## Versuchsergebnisse

### 1. Untersuchungen mit dem Derivatographen

In Abb. 1 ist das Derivatogramm von  $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{OCN})_2$  dargestellt. Wie zu ersehen ist, spielt sich die Abgabe des Pyridins in 4 Schritten ab.

Im ersten Schritt wird ein bedeutender Teil des Pyridins in endothermem Prozeß abgegeben; es entsteht das Produkt  $\text{Ni}(\text{py})_{5/3}(\text{OCN})_2$ . Der Austritt von 2 1/3 Mol Pyridin ist den Erfahrungen mit den entsprechenden Rhodanidkomplexen nicht analog, die Analyse des mit Hilfe des Derivatographen wiederholt herauspräparierten Produktes zeigte jedoch, daß sich die Zersetzung in jedem Fall über ein Produkt dieser Zusammensetzung abspielt, und daß eine polynukleare Verbindung entsteht.

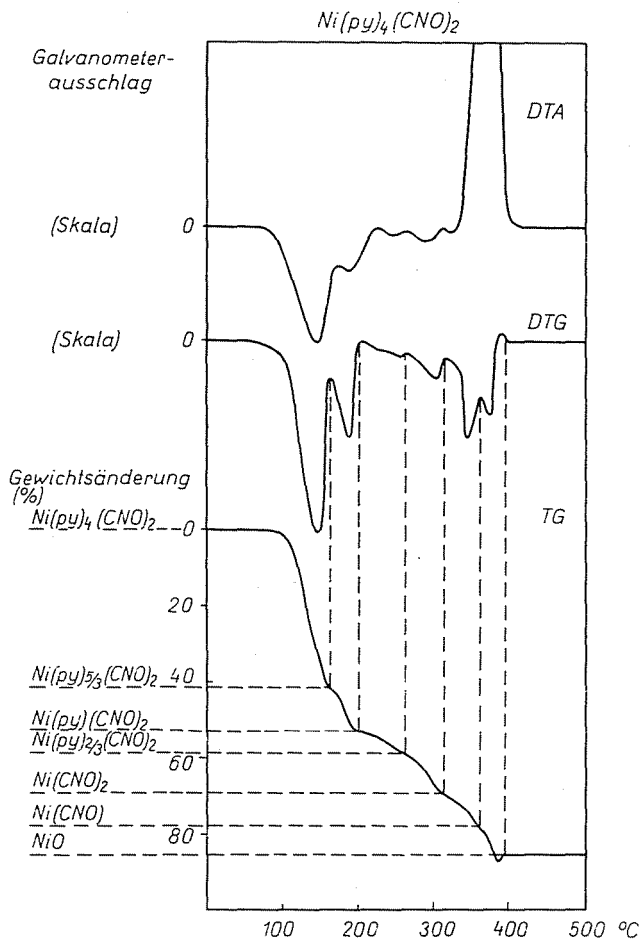


Abb. 1

Der zweite Schritt der Zersetzung ist ebenfalls ein endothermer Vorgang und entspricht der Abgabe von  $2/3$  Mol Pyridin. Das dabei entstandene  $Ni(py)(OCN)_2$  kann herauspräpariert werden.

Der Austritt des letzten Mol Pyridins verläuft in zwei Schritten, was besonders aus der DTG-Kurve zu erkennen ist. Ähnlich den Nickel-Pyridin-Chlorid-Mischkomplexen [2], werden auch hier zuerst  $1/3$  Mol dann  $2/3$  Mol Pyridin abgegeben (auf ein Komplexmolekül berechnet).

Die Zersetzung von  $Ni(OCN)_2$ , ein endothermer Prozeß, beginnt um  $300$  °C. Obwohl die DTG-Kurve zwei Schritte während der Zersetzung erkennen läßt, und aus der Stöchiometrie der TG-Kurve auf das Entstehen des Produktes  $Ni(OCN)$  geschlossen werden kann, war es nicht unser Ziel dies zu beweisen. Am Ende der Zersetzung konnte in jedem Fall die schon früher be-

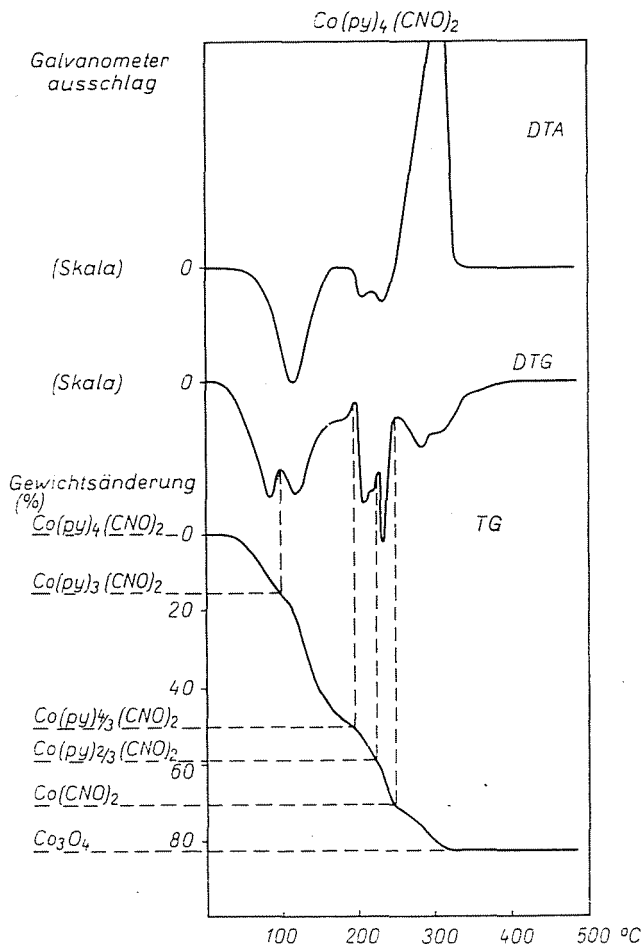


Abb. 2

obachtete Erscheinung wahrgenommen werden, daß die TG-Kurve auf Einwirkung während der Zersetzung entstandener reduzierender Gase unter dem NiO-Niveau verläuft. Bei höherer Temperatur erfolgt die Oxydation dieses Produktes, und NiO entsteht in stöchiometrischer Menge.

Abb. 2 zeigt die thermischen Zersetzungskurven von  $\text{Co}(\text{py})_4(\text{OCN})_2$ . Wie zu ersehen ist, wird in einem endothermen Prozeß zuerst 1 Mol Pyridin abgegeben. Aus dem 3 Mol Pyridin enthaltenden Komplex entsteht nach Austritt von weiteren  $5/3$  Mol Pyridin der Komplex  $\text{Co}(\text{py})_{4/3}(\text{OCN})_2$ . Die Zusammensetzung dieses Produktes konnte durch die chemische Analyse des durch Einfrieren hergestellten Komplexes bewiesen werden. Im Laufe der Zersetzung entsteht dann in endothermem Vorgang ein polynuklearer Komplex der Zusammensetzung  $\text{Co}(\text{py})_{2/3}(\text{OCN})_2$ ; nachfolgend spielt sich die exotherme Zersetzung des Kobalt-Cyanat-Komplexes ab. Das Endprodukt ist  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

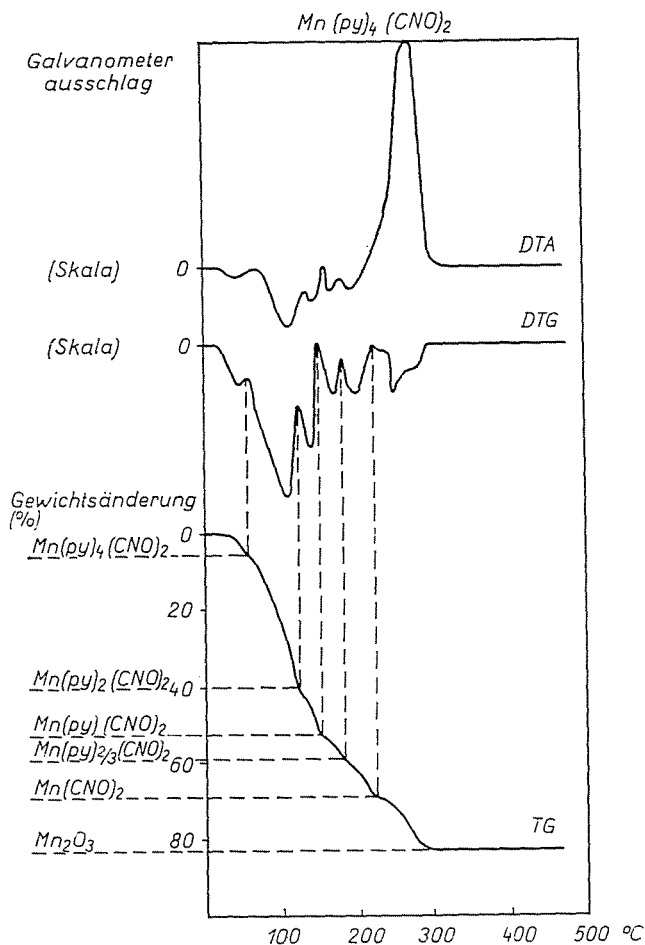
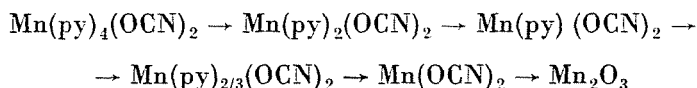


Abb. 3

Die Untersuchungen wurden auch im Polyplate-Probehalter wiederholt, dessen größeres Auflösungsvermögen bei den notwendigerweise niedrigeren Temperaturen auch die Beobachtung eines vorübergehend gebildeten Produktes mit 2 Pyridin-Liganden möglich machte.

In Abb. 3 sind die thermischen Zersetzungskurven von  $Mn(py)_4(OCN)_2$  dargestellt. Der Verlauf der Zersetzung weicht von der der analogen Nickel- und Kobalt-Cyanat-Komplexe ab, stimmt jedoch mit der Zersetzung der Mangan-Pyridin-Halogenid-Komplexe überein [2].

Die Zersetzung spielt sich nach dem folgenden Schema ab:



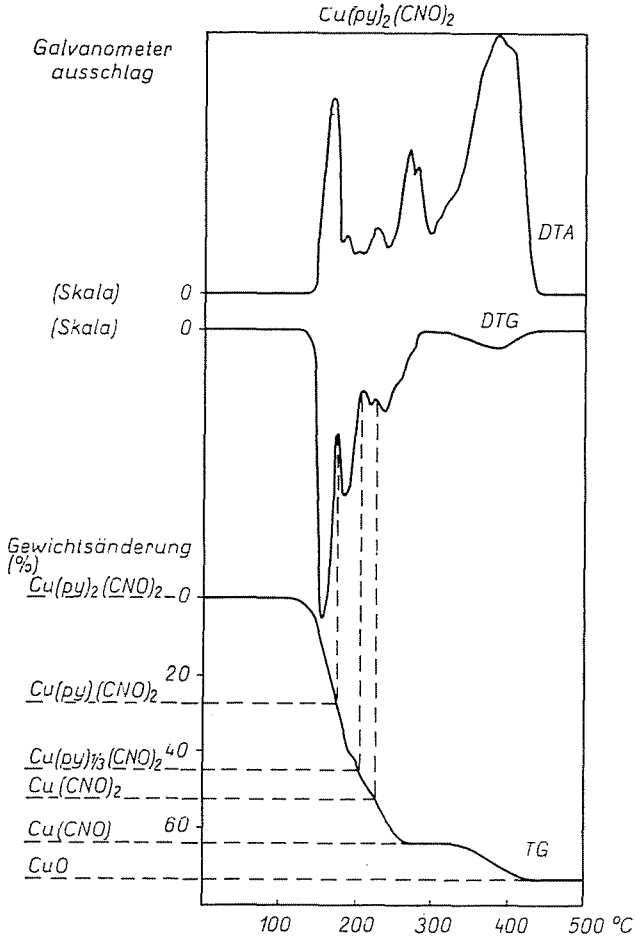
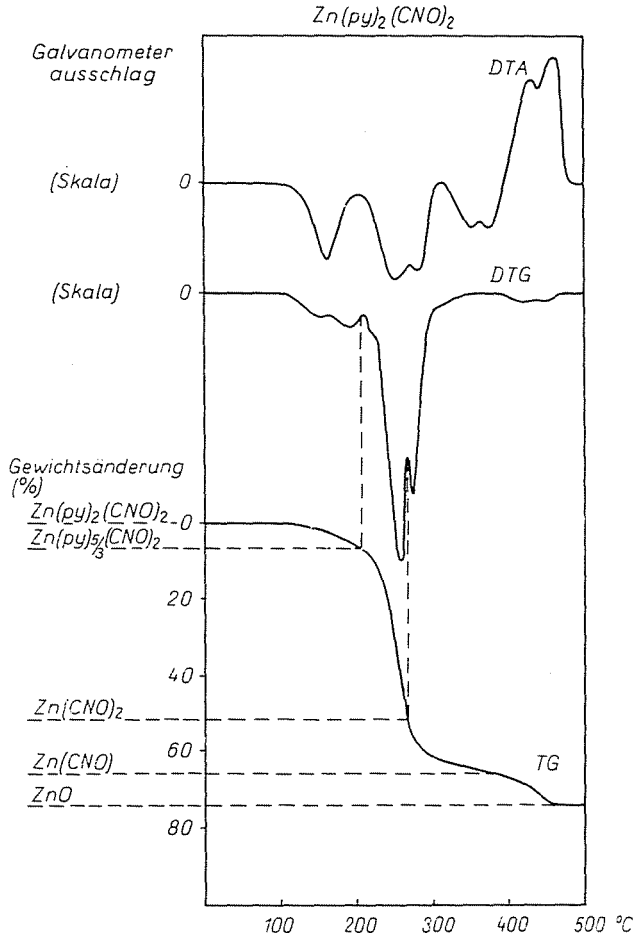


Abb. 4

In den weiteren Versuchen wurden die thermischen Eigenschaften der mit 2 Pyridin-Liganden ausgeschiedenen Komplexe untersucht.

Abb. 4 zeigt das Derivatogramm von  $\text{Cu}(\text{py})_2(\text{OCN})_2$ . Wie zu ersehen ist, weicht der Verlauf der Zersetzung von der der bisher untersuchten Komplexe ab. Zuerst tritt 1 Mol Pyridin aus, dann werden  $2/3$  und schließlich  $1/3$  Mol abgegeben. Diese in der DTA-Kurve als exotherme Prozesse erscheinenden Vorgänge lassen erkennen, daß sich außer der Abgabe der Liganden auch andere Oxydationsreaktionen abspielen.

Die in Abb. 5 dargestellten thermischen Zersetzungskurven des  $\text{Zn}(\text{py})_2(\text{OCN})_2$  zeigen, daß dieser Komplex zuerst schmilzt. Der Austritt der Liganden erfolgt dann in der Schmelzphase, in zwei Schritten. (Je 1 Mol wird



abgegeben.) Das Zinkcyanat wird nachfolgend im exothermen Prozeß zersetzt; das Endprodukt ist ZnO.

In Abb. 6 ist das Derivatogramm von  $Cd(py)_2(OCN)_2$  veranschaulicht. Auch bei diesem Komplex tritt je 1 Mol Pyridin auf Einwirkung der steigenden Temperatur aus, die nach der Abgabe des zweiten Mol Pyridins vorliegende Zusammensetzung (Cadmiumcyanat) stimmt aber mit der stöchiometrischen Zusammensetzung in keinem Fall überein. Das Cadmiumcyanat wird in einem exothermen Vorgang zu Cadmiumoxid zersetzt.

Die Silberionen bilden mit 1 Mol Pyridin Cyanatkomplexe. Während der thermischen Behandlung (Abb. 7) schmilzt zuerst der Komplex (endotherme Spitze der DTA-Kurve), was auch visuell beobachtet werden kann.



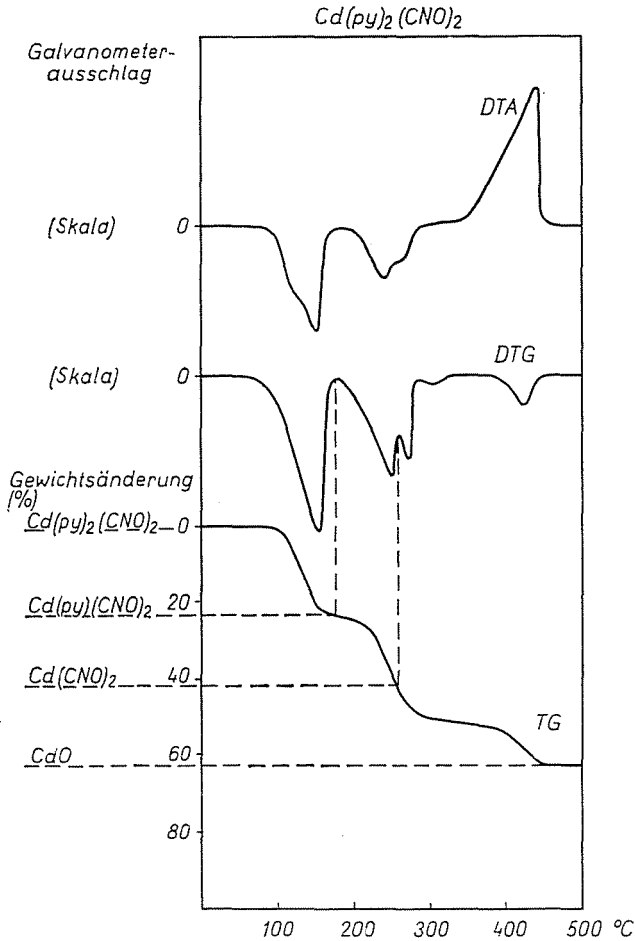


Abb. 6

Nachfolgend tritt  $1/3$  Mol Pyridin aus dem Komplexmolekül aus. Das entstandene polynukleare Produkt wird bei höherer Temperatur, unter Abgabe von  $2/3$  Mol Pyridin, zu Silbercyanat zersetzt. Bei einer Temperatur um 300 °C zerfällt der Komplex in einem exothermen Prozeß unter Entstehen von Silberoxid.

## 2. Ergebnisse der ergänzenden instrumentellen Analyse

### a) Ergebnisse der IR-spektrophotometrischen Untersuchungen

Zu den Aufnahmen wurden die ursprünglichen Komplexe und die aus diesen während der thermischen Zersetzung durch Einfrieren hergestellten Intermediäre verwendet.

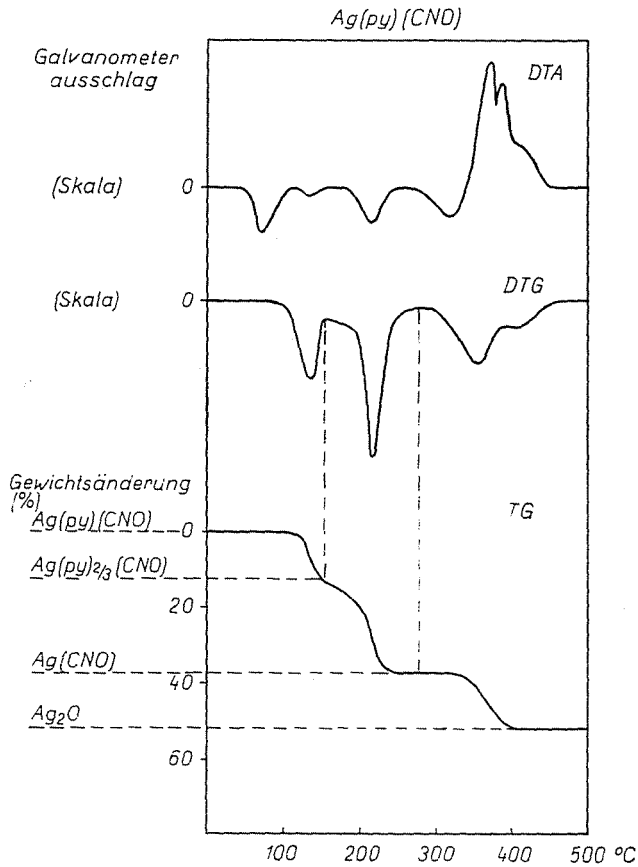


Abb. 7

Die Banden der in den Komplexen gebundenen Pyridin-Liganden sind im Vergleich zu denen des reinen Pyridins nur in geringem Maße verschoben. Die Komplexbildung übt also keine bedeutende Wirkung auf die Bindungsstruktur des Pyridins aus (Tabelle II). Ähnliche Ergebnisse wurden auch von GILL und Mitarbeitern [10] bei der Untersuchung anderer Pyridin-Mischkomplexe erzielt.

An dieser Stelle sei bemerkt, daß wir nur bei den Rhodanid- bzw. Selenocyanat-Komplexen empfindlichere, veränderliche Banden als die der Anion-Liganden gefunden haben.

#### b) Ergebnisse der magnetischen Bestimmungen

Es wurden die Werte der magnetischen Suszeptibilität einiger, aus dem sich in deutlich wahrnehmbaren Stufen zersetzenden Kobaltkomplex durch

Tabelle II

Assignierte Pyridinbanden bei einigen Komplexen  
Frequenz der Normalschwingungen

Numerierung der Normalschwingungen	1a+6b oder 6a+12	19a	19b	9a	15	18a	12	1	4	11
Pyridin	1602	1487	1442	1219	1148	1067	1031	990	746	701
Mn py <sub>6</sub> (CNO) <sub>2</sub>	1600	1487	1444	1218	—	1066	1038	1008	746	700
Co py <sub>6</sub> (CNO) <sub>2</sub>	1599	—	—	1214	1150	1064	1037	1006	757	701
Ni py <sub>6</sub> (CNO) <sub>2</sub>	1602	1483	1447	1214	1155	1071	1038	1010	757	700
Cu py <sub>6</sub> (CNO) <sub>2</sub>	1608	1492	1452	1219	1149	1078	1043	1019	761	700
Mn py <sub>4</sub> (CNO) <sub>2</sub>	1599	—	—	1219	1153	1066	1038	1005	756	702
Co py <sub>4</sub> (CNO) <sub>2</sub>	1599	—	—	1214	1153	1067	1036	1006	757	700
Ni py <sub>4</sub> (CNO) <sub>2</sub>	1600	1488	1447	1213	1155	1067	1039	1011	758	700
Zn py <sub>2</sub> (CNO) <sub>2</sub>	1603	—	—	1222	1073	1047	—	1018	—	699
Cd py <sub>2</sub> (CNO) <sub>2</sub>	1605	—	—	1217	1075	1040	—	1013	—	689
Fe py <sub>4</sub> (SCN) <sub>2</sub>	1632	1482	1440	1217	1146	1066	1038	1007	764	707
Co py <sub>4</sub> (SCN) <sub>2</sub>	1633	1481	1441	1218	1148	1069	1043	1007	766	710
Ni py <sub>4</sub> (SCN) <sub>2</sub>	1633	1485	1440	1215	1151	1069	1042	1010	769	713
Co py <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>	1637	1486	1442	1217	1150	1072	1041	1011	753	692
Ni py <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>	—	1487	1447	1220	1152	1082	1042	1017	755	684
Cu py <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>	1632	1487	1447	1217	1152	1072	1042	1016	755	692
Zn py <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>	—	1487	1447	1218	1154	1069	1047	1022	755	697
Cd py <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>	1633	1485	1442	1218	1149	1070	1036	1008	755	692

Einfrieren hergestellter Intermediäre bestimmt:

	$\mu_{\text{eff.}}$ B. M.
Co(py) <sub>4</sub> (OCN) <sub>2</sub>	4,94
Co(py) <sub>2</sub> (OCN) <sub>2</sub>	4,55
Co(py) <sub>4/3</sub> (OCN) <sub>2</sub>	4,39
Co(py) <sub>3/2</sub> (OCN) <sub>2</sub>	5,59

Aus der Tendenz kann darauf geschlossen werden, daß die Verbindung mit 4 Pyridin-Liganden eine oktaedrische Symmetrie aufweist. Komplexe, die weniger als 4 Mol Pyridin koordinieren, sind von niedrigerer (also tetraedrischer) Symmetrie (was auch aus der Stöchiometrie zu erkennen ist). Diese Feststellung wird auch durch die niedrigeren Werte der magnetischen Suszeptibilität der Komplexe mit 2 und 4/3 Pyridin-Liganden sowie durch ihre blaue Farbe unterstützt. Die hohe magnetische Suszeptibilität der Mischkomplexe mit 2/3 Mol Pyridin weist auf eine bedeutende Veränderung der Symmetrie des polynuklearen Produktes hin.

### Schlußfolgerungen auf Grund der Ergebnisse

Aus den Niveauwerten der thermischen Zersetzungsstufen kann festgestellt werden, daß in den stabilen bzw. Zwischenprodukten eine bestimmte ganze oder Bruchzahl von Pyridinmolekülen auf das zentrale Metallion entfällt. Bei der Auswertung der thermischen Zersetzungscurven wurde beobachtet, daß die Zusammensetzungen mit nichtganzzahligen Pyridinmolekülen in der Regel eine Stöchiometrie der «Moleküldrittel» zeigen ( $n/3$  Mol Pyridin;  $n = 1, 2, 4, 5$ ).

Die bei den thermischen Untersuchungen gefundenen stabilen Komplexe mit nichtganzzahligen Pyridinmolekülen können auf polynukleare Produkte zurückgeführt werden. Die oft vorkommende Stöchiometrie der «Moleküldrittel» ist raumstrukturell bedingt.

Die Intermediäre mit nichtganzzahligen Pyridinmolekülen konnten nur unter einem bestimmten Pyridingehalt (2 Pyridin-Liganden) nachgewiesen werden. Dies steht in Zusammenhang damit, daß sich die oktaedrische Symmetrie bei diesem und unter diesem Pyridingehalt auflöst.

In einigen Fällen sind diese polynuklearen Produkte (z. B. bei Co und Ni) so stabil, daß eine stöchiometrisch ähnliche Zusammensetzung in den thermischen Zersetzungscurven gar nicht erscheint. Das wird wohl auch der Grund davon sein, warum NELSON [7] keinen stabilen Komplex der Zusammensetzung  $Ni(py)_2(OCN)_2$  fand.

Bei den untersuchten Komplexen kommt oft eine N-terminale und Anionenbrücken-Struktur vor. Eine solche Struktur jedoch, in der die Liganden an das kalkogene Donoratom gebunden sind, konnten wir weder in der Literatur finden, noch in unseren Versuchen nachweisen.

Die Anionenbrücken-Struktur stabilisiert die oktaedrische Symmetrie oft bis zur Zusammensetzung mit 2 Mol Pyridin. Unter diesem Pyridingehalt entfallen auch bei einer reinen Anionenbrücken-Struktur nicht 6 Donoratome auf das zentrale Metallion.

Die untersuchten Verbindungen besitzen nach der Kristallfeldtheorie ein schwaches Kristallfeld und sind von großer Spinzahl, wie dies aus den Ergebnissen der magnetischen Bestimmungen sowie aus anderen bekannten Daten (z. B. aus der spektrochemischen Reihe, Elektronenspektren) festgestellt werden kann.

Die Zahl der polynuklearen Intermediäre wird auch von der Qualität der Metallionen beeinflusst. Die meisten Intermediäre konnten bei der thermischen Zersetzung des Co(II)-Pyridin-Cyanat-Mischkomplexes der Konfiguration  $d^7$  nachgewiesen werden. Nach unseren Erfahrungen entstehen polynukleare Intermediäre bei zentralen Metallionen der Konfiguration  $d^{10}$  seltener.

Die brückenbildende Eigenschaft der Ionen ist bei den Metallen der

Konfiguration  $d^5-d^8$  ziemlich stark. Das Entstehen einer Anionenbrücken-Struktur wird bei diesen Metallen von der Zahl der koordinierten Pyridinmoleküle bestimmt.

Wie die Ergebnisse der IR-spektrophotometrischen Untersuchungen darauf hinweisen, kommt die Anionenbrücken-Struktur bei Komplexen mit zwei oder weniger Pyridin-Liganden oft vor. Bei den 4 Pyridin-Liganden enthaltenden Verbindungen koppelt sich das Cyanat mit seinem Stickstoff-Donoratom an das Metallion.

Eine Abweichung von dem Gesagten ist vor allem bei den Komplexen mit einem zentralen Metallion der Konfiguration  $d^{10}$  wahrscheinlich, wie dies durch die anomalen Eigenschaften der Zn-, Cd- und zum Teil der Ag-Komplexe bestätigt wird.

In den untersuchten Systemen besitzen die Tetrapyridinat-Komplexe und die mit einem höheren Pyridingehalt eine oktaedrische Symmetrie. Obwohl die oktaedrische Symmetrie auch bei den Dipyridinat-Komplexen möglich ist, bleibt diese nicht in jedem Fall erhalten. Ist die Neigung zur Brückenbildung nicht stark genug, so werden die Anionen auch bei den Dipyridinat-Komplexen terminal gebunden. In solchen Fällen besitzt das Koordinationsfeld eine verzernte tetraedrische Symmetrie.

Über die thermische Zersetzung bzw. die Stabilität kann folgendes festgestellt werden: Bis zum Entstehen des entsprechenden Metall-Cyanat-Intermediärs werden zuerst die koordinativen Metall-Pyridin-Bindungen aufgespalten; die Stabilität nimmt mit der Abnahme der Zahl der Pyridin-Liganden eindeutig zu. Dies kann zum Teil darauf zurückgeführt werden, daß die effektive Ladung des zentralen Metallions mit der Abnahme der Koordinationszahl zunimmt, und die nun weniger Liganden dadurch stärker koordiniert werden können. Die gleiche Wirkung kann auch bei der Änderung der Gleichgewichts-Stabilitätskonstanten beobachtet werden (z. B. beim Nickel beträgt der Wert von  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  und  $K_4$  1,92, 0,85, 0,60 und 0,13).

Wie aus den Diagrammen zu ersehen ist, beeinflußt die Qualität der Metallionen die thermische Stabilität der Cyanat-Komplexe nur in geringem Maße.

Bei den thermisch „herauspräparierten“ Intermediären konnte auch eine Farbveränderung beobachtet werden: Mit Verminderung des Pyridingehaltes wird die Farbe des Komplexes im allgemeinen tiefer. Dies entspricht der Energiezunahme der  $d-d$  Übergänge und der Erhöhung der effektiven Ladung des zentralen Metallions. Eine Farbvertiefung kann auch mit der Erhöhung der Ordnungszahl des Metallions und in der Reihe Mn, Co, Ni, Cu beobachtet werden.

### Zusammenfassung

Es wurden die thermischen Eigenschaften der Übergangsmetall-Pyridin-Cyanat-Komplexe untersucht. Die während der Zersetzung entstandenen Intermediäre wurden auf thermischem Wege herauspräpariert. Die Ausgangs- und Intermediär-Produkte wurden auch nach ergänzenden Methoden untersucht und die erzielten Ergebnisse aus der Sicht der Koordinationschemie erörtert.

### Literatur

1. LIPTAY, G.—BURGER, K.—PAPP MOLNÁR, E.—SZEKENI, SZ.—RUFF, F.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 2359 (1969).
2. LIPTAY, G.—BURGER, K.—MOCÁRI FÜLÖP, É.—PORUBSZKY, I.: *J. Thermal Anal.*, **2**, 25 (1970).
3. PAULIK, F.—PAULIK, J.—ERDEY, F.: *Z. anal. Chem.*, **160**, 241 (1958).
4. RIPAN, R.: *Bul. Soc. Stiente Cluj*, **3**, 176—192 (1926/7).
5. DAVIS, T. L.—LOGAN, A. V.: *J. Am. Soc.*, **50**, 2493 (1928).
6. ROSENTHAL, M. R.—DRAGO, R. S.: *Inorg. Chem.*, **4**, 840 (1965).
7. NELSON, S. M.—SHEPHERD, T. M.: *Inorg. Chem.*, **4**, 813 (1965).
8. PAULIK, F.—PAULIK, J.—ERDEY, F.: *Anal. Chim. Acta*, **34**, 419 (1966).
9. ERDEY, F.—LIPTAY, G.: *Per. Polytechn. Ch.*, **7**, 223 (1963).
10. GILL, N. S.—NUTHAL, R. H.—SCAITE, S.—SHARP, D. W. A.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **18**, 79 (1961).

Dr. Iván PORUBSZKY

Dr. Ágnes NÉMETH

Péter HORVÁTH

Dr. György LIPTAY

Budapest XI., Egy József u. 20—22. Ungarn