

Title	遷移金属錯体の熱分析(第1報) : 銅(II), コバルト(III)およびニッケル(II)アンミン錯体
Sub Title	Thermal analysis of transition-metal complexes. part 1. : copper (II), cobalt (III) and nickel (II)-ammine complexes
Author	藤江, 忠雄(Fujie, Tadao) 遠藤, 和可子( Endo, Wakako)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1975
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.20 (1975. ) ,p.33- 44
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	原報
Genre	Technical Report
URL	<a href="https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000020-0033">https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000020-0033</a>

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

〔共立薬科大学研究年報〕  
〔No. 20, 33~44(1975)〕

遷移金属錯体の熱分析 (第1報) 銅(Ⅱ), コバルト(Ⅲ) および  
ニッケル(Ⅱ) アンミン錯体\*

藤江 忠雄, 遠藤 和可子

Thermal Analysis of Transition-metal Complexes. Part 1. Copper (Ⅱ),  
Cobalt (Ⅲ) and Nickel (Ⅱ)-ammine Complexes.\*

TADAO FUJIE and WAKAKO ENDO

(Received September 30, 1975)

Differential scanning calorimetry with thermogravimetry apparatus has been used to determine the heats and the temperatures of dehydration and deammoniation of transition metal ammine complexes ;  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] (\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Cu}(\text{en}) (\text{H}_2\text{O})_2] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{en})_2] \text{X} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$  and  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$ . (X =  $\text{SO}_4$ ,  $\text{Cl}_2$  or  $(\text{NO}_3)_2$ .)

Comment is made on the variation of the heats and the temperatures of dehydration or deammoniation.

最近の熱分析機器の性能はエレクトロニクスの開発に伴なって飛躍的に向上した。著者らは示差走査熱量 (DSC)<sup>1, a)</sup> と熱重量 (TG)<sup>1, b)</sup> の同時測定が可能な示差走査熱量天秤 (TG-DSC) を用いて, 比較的知られているアンミン錯体の熱分析を行なったので報告する。なお, DSC<sup>2)</sup> は熱分析の中では最近よく使われている手段であって, 示差熱分析 (DTA)<sup>1, c)</sup> では定速で加熱された炉中の試料と基準物質 (熱的安定物質) との温度差  $\Delta T$  を検出するのに対し, DSC は検出された両者の温度差を補償するようにヒーターが働き, その熱量が記録計で検出される装置である。したがって, 記録計に得られたピーク面積の測定から試料の熱的变化量が求められる。また TG<sup>3)</sup> は定速加熱しながら試料の重量変化を求めるもので, 古くから鉱物類の熱解析には不可欠の測定技術である。

実験材料および装置

次の10種のアンミン錯体は文献<sup>4)</sup> にしたがって合成した。

1. テトラアンミン銅(Ⅱ) 硫酸塩一水和物  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
2. テトラアンミン銅(Ⅱ) 硝酸塩  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] (\text{NO}_3)_2$
3. モノエチレンジアミン銅(Ⅱ) 硫酸塩三水和物  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{en} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
4. ビスエチレンジアミン銅(Ⅱ) 硫酸塩二水和物  $[\text{Cu}(\text{en})_2] \text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
5. ビスエチレンジアミン銅(Ⅱ) 塩化物二水和物  $[\text{Cu}(\text{en})_2] \text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
6. ビスエチレンジアミン銅(Ⅱ) 硝酸塩二水和物  $[\text{Cu}(\text{en})_2] (\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
7. ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ) 硝酸塩  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] (\text{NO}_3)_3$

\* 日本薬学会第95年会 (1975年4月) で発表

## No. 20 (1975)

8. ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ) 硫酸塩五水和物  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
9. ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ) 塩化物  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$
10. ヘキサアンミンニッケル(Ⅱ) 塩化物  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$

次の3種の水和物結晶はアンミン錯体と比較するために市販品(試薬特級)を用いた。

1. 硫酸銅五水和物  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
2. 硝酸銅三水和物  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
3. 塩化ニッケル六水和物  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

### 装 置

1. 理学電機製新形示差走査熱量天びん

試料最大秤量 500 mg

測定温度範囲 室温~800°C

温度検出 熱電対(プラチネル)

熱量検出範囲  $\pm 0.5 \sim \pm 16 \text{ mcal/full scale}$  6 段階

昇温速度範囲  $0.625 \sim 160 \text{ }^\circ\text{K/min}$  9 段階

2. 林電工製 自動面積計 AAM-7 型

### 実験結果と考察

1. 装置定数の決定

試料に生じた熱変化すべてが熱電対に検出できないので、熱量を正確に求めるには熱量  $\Delta H$  既知の試料のピーク面積を測定して、これを基準とし、ピーク面積の較正を行なう必要がある。これが装置K定数であって、(1)式で求められる。

$$K = \frac{\Delta H \cdot M}{A \cdot k} \dots\dots\dots(1)$$

ここで  $\Delta H$  は単位重量当りのエンタルピー変化量 (mcal/mg), Mは試料の重量 (mg), Aはピーク面積 ( $\text{mm}^2$ ), kはチャート速度 ( $\text{mm} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) と DSC 感度 ( $\text{mcal} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) によって定まる換算係数で、単位面積 ( $\text{mm}^2$ ) 当りの熱量 (mcal) を示すことになる。すなわち、ピーク面積は記録紙上の縦軸(長さ mm)が  $\text{mcal} \cdot \text{sec}^{-1}$  の DSC 感度により定まり、その横軸 (mm) は単位時間 (60 sec) 当り長さ (mm) で与えられるものであるから、その積は熱量を示す。いま既知エンタルピー変化  $\Delta H$  をもつ基準物質について実験するときはMおよびkを設定して得られたAを測定すれば、Kが求められる。ここでは、標準物質として硝酸カリウム、過塩素酸カリウム、インジウム、スズを用いて装置定数を求めた。測定条件および結果は Table I に示す。なお、ピーク面積の測定は、プランメーターおよび林電工製の自動面積計を用いた。装置定数は0.99で1にほぼ近い値である。

2.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  および  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

3つの昇温速度条件で  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の熱分析を行なった。その結果を Fig 1 に示す。

結果は試料の加熱速度によって影響を受けていることを示している。すなわち、昇温速度の減少に伴ない曲線のピーク温度は低温側に移る。これは4つのピークのいずれについても認められる。したがって温度の測定の記述については、立上り温度とピーク温度をそれぞれ昇温速度0に

Table I Determination of apparatus constant K for  $\Delta H$  estimation

standard samples	reference		weight M (mg)	peak area A (mm <sup>2</sup> )	DSC range (mcal·sec <sup>-1</sup> )	Chart run (mm·min <sup>-1</sup> )	apparatus const. K
	transstion temp. (°C)	$\Delta H$ (mcal·mg <sup>-1</sup> )					
KNO <sub>3</sub>	128	12.8	11.56	410	8	10	0.94
KNO <sub>3</sub>	128	12.8	12.52	1740	4	20	1.04
KClO <sub>4</sub>	299.7	23.7	11.26	1520	4	10	0.94
In	156.4	6.79	9.52	160	8	10	1.05
In	156.4	6.79	21.22	1530	4	20	0.98
Sn	231.9	14.2	18.53	1410	8	20	0.97

mean 0.99

S. D 0.048

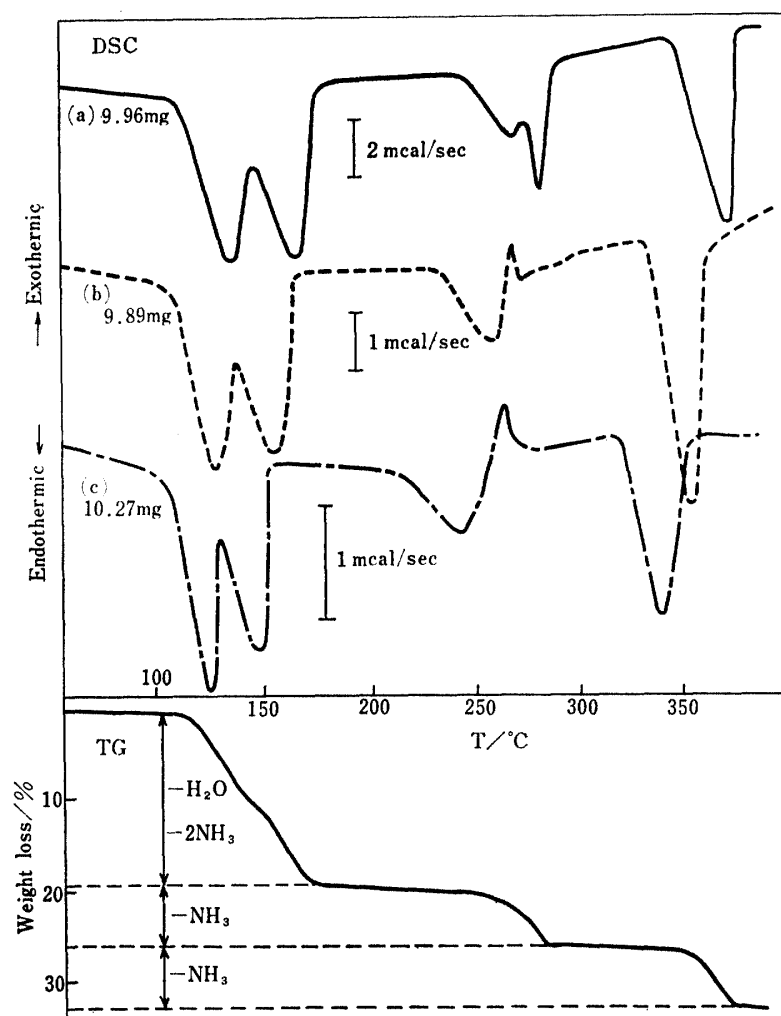


Fig. 1 TG-DSC Curves of  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
 Heating rate — 10, ..... 5, -.-.- 2.5 (°k/min)

外挿して求めることにした。これら DSC 曲線の 4 つのピークのうち、100~200°におけるつのピークは重なり合っており、230~300°における第 3 ピークはやや複雑な曲線で、曲線 (b)(c)では発熱ピークが現れている。この温度における TG 曲線には変化がないので相転移に伴う発熱と思われるが、その原因は不明である。

Paulic<sup>5)</sup>は分解で生じたガスを水溶液に吸収させて、これを連続滴定する TGT 法 (Thermogas-titrimetry)によって、第 1, 第 2 ピークは 1 分子の水と 2 分子のアンモニアの脱離, 第 3 ピークと第 4 ピークはそれぞれ 1 分子のアンモニアの脱離によるものであることを確認している。著者らの得た曲線は文献<sup>5)</sup>の DTA 曲線よりも明確な曲線が得られた。また Wendlandt<sup>6)</sup>は発生したガスをマススペクトル装置に導びき、最初の 2 つの重なったピークのうち水の脱離 (ピーク温度 145°) が 2 分子アンモニアの脱離 (ピーク温度 175°) に先行していることを認めている。したがって Fig. 1 の第 1 ピークは水の脱離と思われるが、TG 曲線では屈折点が見られるものの、脱水と脱アンモニアが段階的には起っているという判断はし難い。結果を整理して Table II に示す。

減量率から、特に第 1, 第 2 ピークは計算値に対して測定値がやや小さいが、これは総減量率がやや低く、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  においても条件によって風解する現象があることから推測すれば、1 分子の水の一部が測定時に失われているのではないかと思われる。第 1, 第 2 の両ピーク面積が分離出来ないので、 $\Delta H_{\text{I,II}}$  は 1 分子の水, 2 分子のアンモニアの脱離の総エンタルピー量で表してある。第 3 ピークの脱アンモニアの  $\Delta H_{\text{III}}$  は約 12 Kcal/mol であるから、仮に  $\Delta H_{\text{I,II}}$

Table II Results of  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

conditions			I, II peak ( $-\text{H}_2\text{O}, -2\text{NH}_3$ )				
heating rate ( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )	DSC ( $\text{mcal} \cdot \text{sec}^{-1}$ )	weight (mg)	temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )			weight loss (%)	$\Delta H_{\text{I,II}}$ ( $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
			initial	I peak	II peak		
10	$\pm 8$	9.96	104	137	165	18.7	43
10	$\pm 8$	9.88	107	137	166	18.7	37
5	$\pm 4$	10.19	86	124	152	16.4	31
2.5	$\pm 2$	10.27	92	125	149	18.1	38
0	—	—	82	119	142	calcd. 21.1	
III peak ( $-\text{NH}_3$ )				IV peak ( $-\text{NH}_3$ )			
temp ( $^{\circ}\text{C}$ )		weight loss (%)	$\Delta H_{\text{III}}$ ( $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	temp ( $^{\circ}\text{C}$ )		weight loss (%)	$\Delta H_{\text{IV}}$ ( $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
initial	III peak			initial	IV peak		
236	269	6.8	14	341	371	6.6	19
239	269	6.6	11	341	375	7.4	22
220	254	5.9	11	326	351	7.2	20
211	242	7.1	10	317	341	8.0	17
202	235	calcd. 6.9		310	330	calcd. 6.9	

の脱水と脱アンモニアのエネルギーが同程度として1分子当りの値で比較すると  $\Delta H_{III}$  とは大差はないが、 $\Delta H_{IV}$  はやや大きな値をもつことになる。

次に  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  はよく研究<sup>7-14)</sup>されている物質である。ここではテトラアンミン錯体と比較するために測定を行なった。その結果は Fig. 2 のようである。Fig. 1 と同様にまた文献<sup>11)</sup>にも示されるように昇温速度によりピークのかたちは変る。Wendlandt は DTA で発生したガスを、サーミスターの熱伝導セルを用いてとらえ、85°C で2分子の水、115°C でさらに2分子の水、230°C で最後の1分子の水が捕捉されたとしており、Fig. 2 の低温側から第1、第2のピークがそれぞれ2分子ずつの水、第3ピークが1分子の水の脱離にそれぞれ相応している。この結果を Table III に示す。脱水エンタルピーは昇温速度にはあまり左右されておらず、 $\Delta H_{I,II}$  は文献値<sup>15)</sup>よりやや大きな値を得ている。

### 3. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$

硝酸塩の測定結果は Fig. 3 に示すように、硫酸塩にくらべてピークが複雑で、昇温速度によ

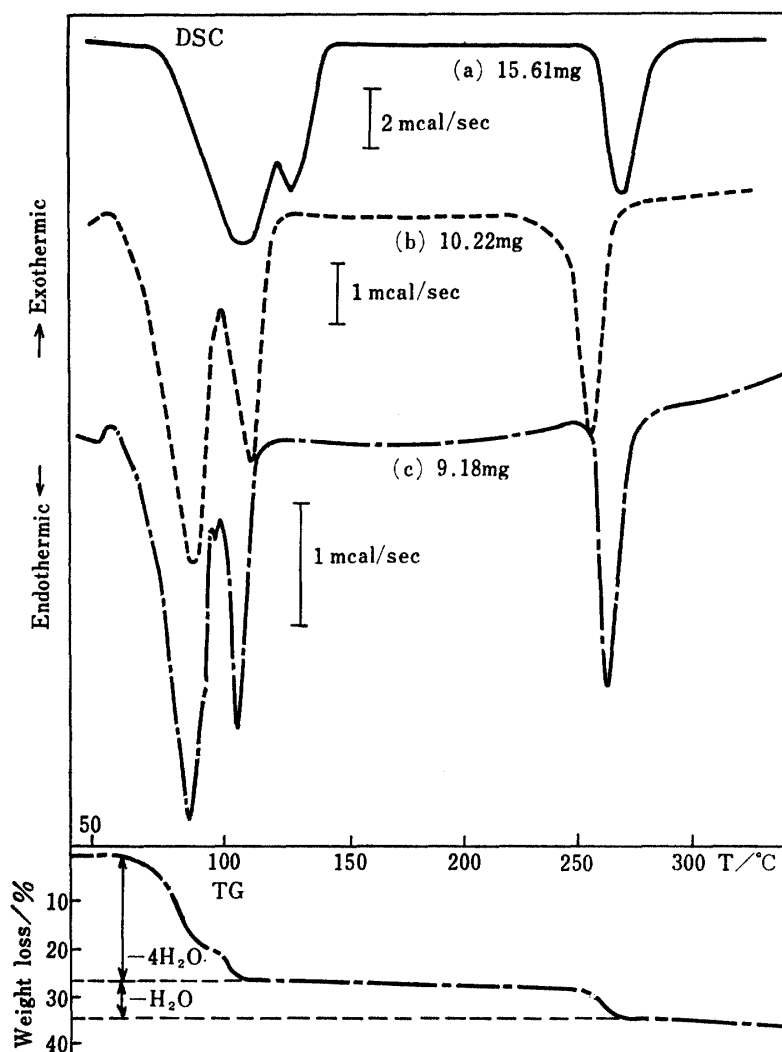


Fig. 2 TG-DSC Curves of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
Heating rate —10, .....5, —·—·2.5 (°C/min)

Table III Results of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 

Conditions			I, II peak ( $-4\text{H}_2\text{O}$ )				
heating rate ( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )	DSC ( $\text{mcal} \cdot \text{sec}^{-1}$ )	weight (mg)	temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )			weight loss (%)	$\Delta H_{\text{I, II}}$ ( $\text{kcal} \cdot \text{mol}$ )
			initial	I peak	II peak		
10	$\pm 8$	9.86	64	97	117	28.3	59
5	$\pm 4$	10.22	55	86	108	28.4	58
2.5	$\pm 2$	9.18	51	84	104	28.7	61
0			47	79	100	calcd. 28.9	ref. <sup>15)</sup> 53.8

III peak ( $-\text{H}_2\text{O}$ )			
temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )		weight loss (%)	$\Delta H_{\text{III}}$ ( $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
initial	III peak		
253	269	7.0	16
241	256	7.4	17
250	261	7.0	15
244	255	Calcd. 7.2	ref. <sup>15)</sup> 17.4

る曲線の変化もかなり大きい。TG の変化も  $100^{\circ} \sim 200^{\circ}\text{C}$  にかけてただただ減量していき、とくに昇温速度のおそい場合にはこの傾向が著しい。硝酸銅三水和物  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  を比較のために測定してみた。文献<sup>16)</sup>によれば硝酸銅は融点  $114.5^{\circ}\text{C}$ 、 $170^{\circ}\text{C}$  において脱硝酸を起して分解するとされている。本実験では  $100^{\circ} \sim 200^{\circ}\text{C}$  にわたる吸熱ピークの中で  $117^{\circ} \sim 120^{\circ}\text{C}$  に特に鋭いピークをもつた DSC 曲線が得られ、これが融解および脱硝酸による吸熱に相応すると考えられ、また  $250^{\circ}$  の吸熱ピークは TG の変化から 2 分子の脱水に相当していると思われる。したがって銅の硝酸塩の場合には硫酸塩または塩化物にくらべ分解しやすい傾向をもつと予想される。Fig. 3 の TG 曲線の量的関係が化学量論的な脱アンモニアとは一致しないので、この物質には複雑な分解反応が起っていると推測され、その分解が昇温条件によって変るのではないかと想像されるが、詳細については不明で、ガス分析などの手段を併せて検討しなければならない。

#### 4. $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ および $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  は本来エチレンジアミンジアコ銅(II)硫酸塩一水和物  $[\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  であらうと思われる。文献<sup>17)</sup>によれば  $[\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$  は  $75 \sim 150^{\circ}\text{C}$  の間に 2 分子の配位水が脱離することが DRS (Dynamic Reflectance spectroscopy) 法で認められている。著者らの測定結果は Fig. 4 および Table IV に示すように、 $140 \sim 150^{\circ}\text{C}$  にある第 1 ピークが 3 分子の水の脱離であると思われる。ただ、TG の値が測定条件によってかなり異なっているのが問題であり、果して完全な 3 分子の水であるかどうかは疑問のようである。第 2 ピークは発熱で、DSC 曲線の基線が傾いている。このピークはエチレンジアミンの脱離によるものと思われるが、TG の値が計算値よりやや大きい。

$[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  も同様に第 1 ピークが 2 分子の結晶水の脱離で、第 2, 第 3 の 2 つの発

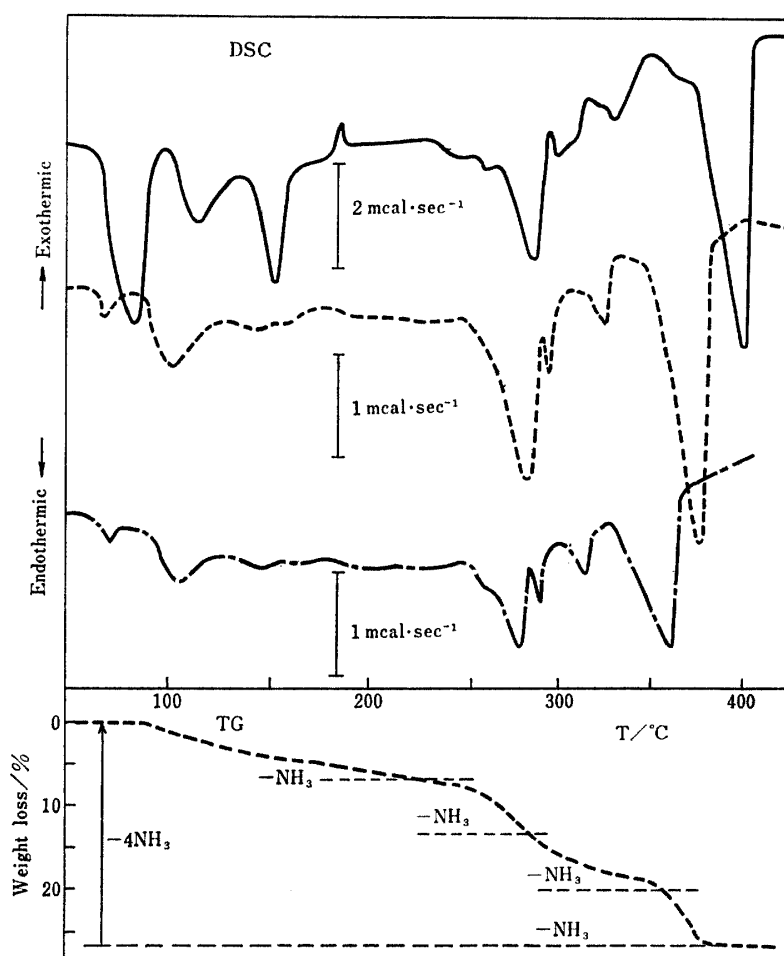


Fig. 3 TG-DSC Curves of  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$   
Heating rate —10, .....5, ———2.5 ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )

熱ピークがエチレンジアミンの脱離によるものと思われる。また Table IV から、モノエチレンジアミン錯体の脱水エンタルピーはビスエチレンジアミン錯体のそれに比してかなり小さく、配位水の脱離エネルギーであることを推測させる。脱エチレンジアミンの熱量は基線の傾きのため正確に求められなかった。

なお、 $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  および  $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  については再現性のある結果が得られなかった。

#### 5. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ および $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  および  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  の TG-DSC 曲線は Fig. 5 のようである。前者は  $220\sim 270^{\circ}\text{C}$  にかけての第1吸熱ピークが4分子の脱アンモニア、 $290\sim 320^{\circ}\text{C}$  の第2吸熱ピークが2分子の脱アンモニアに相当するようであるが、TG 変化からは第2ピークの重量変化が計算値よりやや小さい。後者は非常に複雑な DSC 曲線を示し、 $210^{\circ}\text{C}$  に鋭い発熱ピークのあと、やや幅広い吸熱第1ピークがあり、そのあと第2 ( $256^{\circ}\text{C}$ )、第3と第4 ( $350\sim 400^{\circ}\text{C}$ ) とある。しかし、これらのピークと TG 曲線の減量との関係が説明がつかない。 $210^{\circ}\text{C}$  の



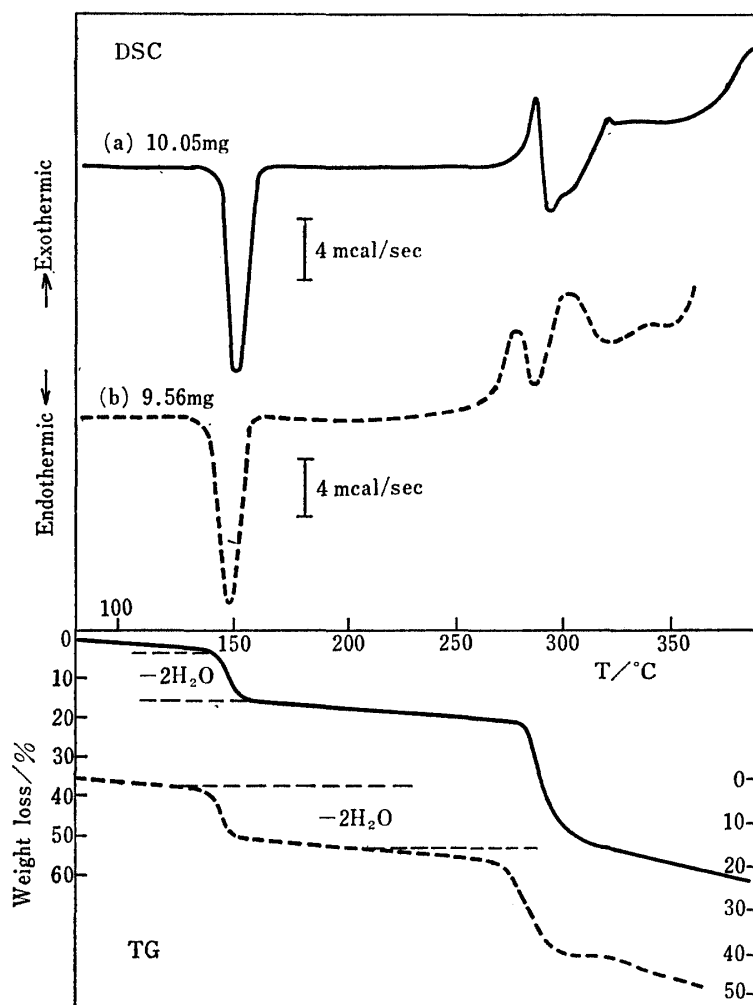


Fig. 4 TG-DSC Curves of  $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (a) and  $[\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (b) heating rate  $10^\circ\text{C}/\text{min}$

発熱ピークなどは特殊な分解反応を伴っている可能性も考えられ検討を要する。また  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$  は  $236^\circ\text{C}$  を立上り温度とし、 $260^\circ\text{C}$  に強い発熱ピークをもつ DSC 曲線が得られた。確認はしていないが、TG 曲線から推測すれば、硝酸塩の分解に伴うものであろう。

#### 6. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ および $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  は Fig. 6 に示すように明瞭な DSC 曲線が得られ、第1：第2：第3ピークが4：1：1の比率で脱アンモニアを行なう。 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  も6ケの水分子がNiに配位したアコ錯体と考えられるので、これを比較するとよく類似した DSC 曲線であることがわかる。ただし、アンミン錯体の4分子のアンモニア脱離に対応するピークは2つに分離している。いずれのピークもアンミン錯体の方が高温側で脱離がおこっている。Paulik<sup>18)</sup>らは脱アンモニアについて第1が  $180^\circ$ 、第2が  $320^\circ$ 、第3が  $360^\circ$  にピーク温度をもつとしており、著者らの結果にくらべ高い温度である。これは著者らの測定が開放系であるのに対して、Paulik らは発生ガスを

すぐに逃がさないかたちの試料ホルダーを使用しているためであると思われる。測定値は Table V に示す。アコ錯体の方は TG 変化量にややばらつきが多く、第 1, 2 ピークの減量が計算値より低目に、他は高めにでた。

Table IV Results of  $\text{CuSO}_4 \cdot n \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (a) and  $[\text{Cu}(\text{en})_2] \text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (b)

(a)

conditions			I peak ( $-3 \text{H}_2\text{O}$ )			II peak ( $-\text{en}$ )	
heating rate ( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )	DSC ( $\text{mcal} \cdot \text{sec}^{-1}$ )	weight (mg)	peak temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	weight loss (%)	$\Delta H_I$ ( $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	initial temp.( $^{\circ}\text{C}$ )	weight loss (%)
10	$\pm 16$	9.56	148	14.9	23	259	23.1
5	$\pm 8$	9.42	144	20.7	26	233	25.7
2.5	$\pm 4$	9.67	140	19.7	23	203	23.9
0	—	—	138	Calcd. 19.9		190	Calcd. 21.4

(b)

conditions			I peak ( $-2 \text{H}_2\text{O}$ )			II, III peak ( $-\text{en}^2$ )	
heating rate ( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )	DSC ( $\text{mcal} \cdot \text{sec}^{-1}$ )	weight (mg)	peak temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	weight loss (%)	$\Delta H_I$ ( $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	initial temp.( $^{\circ}\text{C}$ )	weight loss (%)
10	$\pm 16$	10.05	150	13.9	40	260	34.2
5	$\pm 8$	9.74	144	13.6	37	225	36.6
5	$\pm 8$	9.71	144	14.2	36	222	36.1
2.5	$\pm 4$	9.25	141	13.4	39	241	34.1
				Calcd. 11.6			Calcd. 37.2

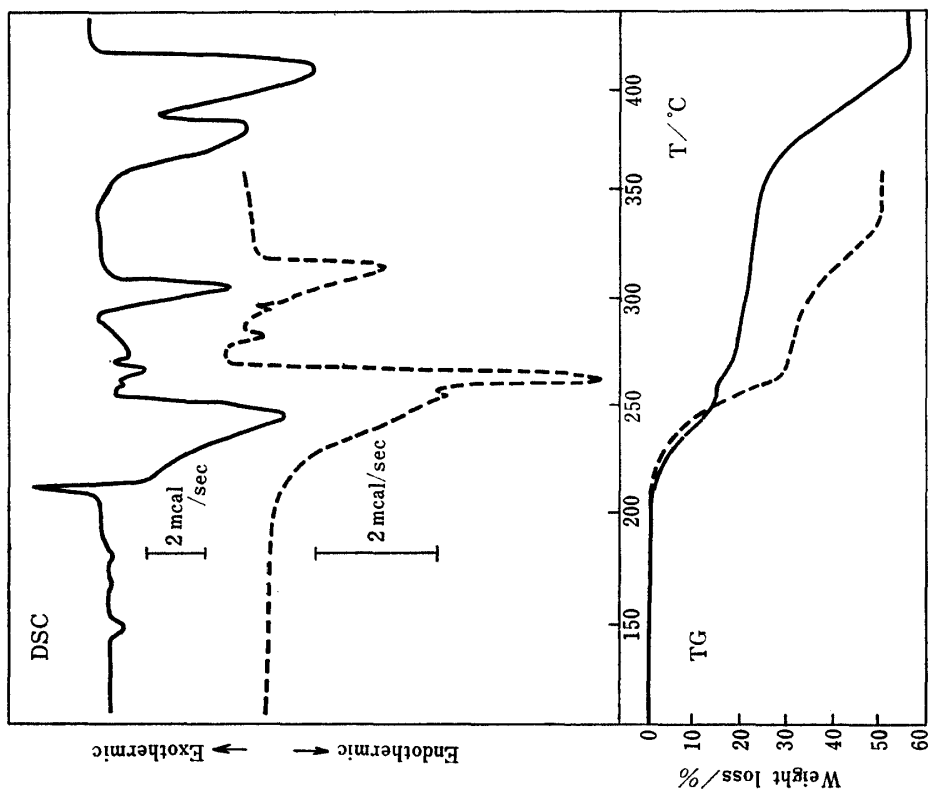


Fig. 5 TG-DSC Curves of  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$   
 (—9.83 mg) and  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \cdot \text{Cl}_3$  (.....9.33 mg)

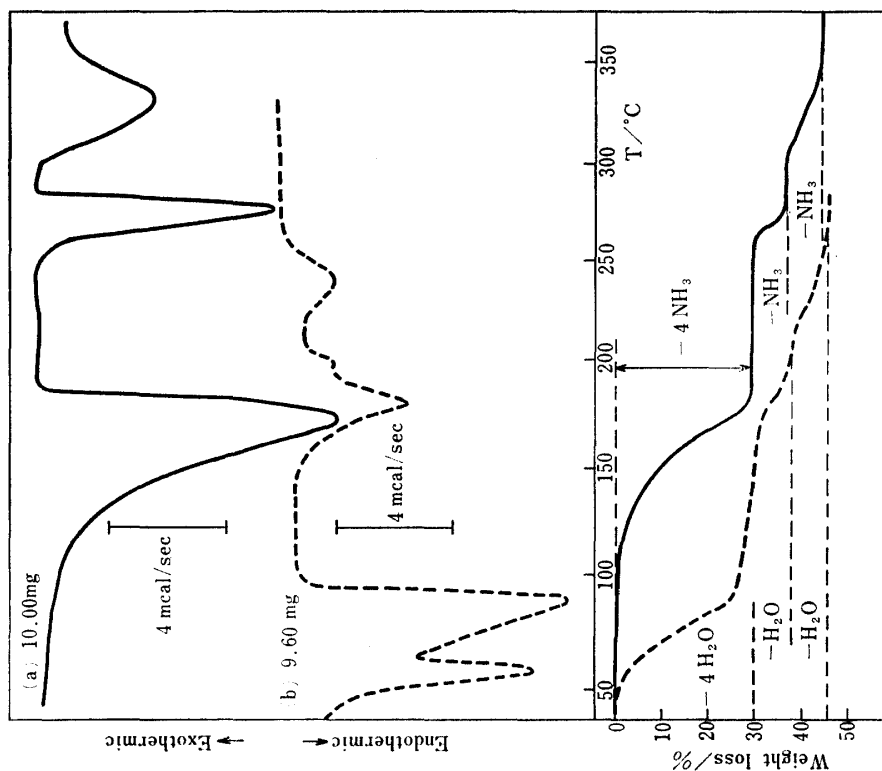


Fig. 6 TG-DSC Curves of  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$  (a)  
 and  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{Cl}_2$  (b)  
 Heating rate  $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Table V Results of  $[\text{NiL}_6] \text{Cl}_2 \cdot \text{L} = \text{NH}_3$  (a),  $\text{H}_2\text{O}$  (b)

a)

Conditions		I peak ( $-4\text{NH}_3$ )			II peak ( $-\text{NH}_3$ )			III peak ( $-\text{NH}_3$ )			
heating rate ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )	DSC ( $\text{mcal}\cdot\text{sec}^{-1}$ )	weight (mg)	peak temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	weight loss (%)	$\Delta H_{\text{I}}$ ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	peak temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	weight loss (%)	$\Delta H_{\text{II}}$ ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	peak temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	weight loss (%)	$\Delta H_{\text{III}}$ ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
10	$\pm 8$	10.00	173	29.0	58	275	7.8	17	330	6.7	—
5	$\pm 4$	9.73	163	28.8	61	269	7.5	15	325	6.7	12
2.5	$\pm 2$	9.85	155	27.8	61	270	7.6	15	315	6.8	8
0	—	—	150	Calcd. 29.4		267	Calcd. 7.3		313	Calcd. 7.3	

b)

Conditions		I, II peak ( $-4\text{H}_2\text{O}$ )			III peak ( $-\text{H}_2\text{O}$ )			IV peak ( $-\text{H}_2\text{O}$ )			
heating rate ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )	DSC ( $\text{mcal}\cdot\text{sec}^{-1}$ )	weight (mg)	peak temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	weight loss (%)	$\Delta H_{\text{I, II}}$ ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	peak temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	weight loss (%)	$\Delta H_{\text{III}}$ ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	peak temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	weight loss (%)	$\Delta H_{\text{IV}}$ ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
10	$\pm 8$	9.60	$\left\{ \begin{array}{l} 58 \text{ (I)} \\ 88 \text{ (II)} \end{array} \right\}$	30.9	42	181	10.8	17	240	9.6	7.1
5	$\pm 4$	9.78	$\left\{ \begin{array}{l} 55 \text{ (I)} \\ 76 \text{ (II)} \end{array} \right\}$	27.7	50	174	9.3	16	227	7.5	6.7
2.5	$\pm 2$	9.90	$\left\{ \begin{array}{l} 52 \text{ (I)} \\ 67 \text{ (II)} \end{array} \right\}$	29.3	47	168	9.7	15	218	6.4	6.3
0	—	—	$\left\{ \begin{array}{l} 51 \text{ (I)} \\ 61 \text{ (II)} \end{array} \right\}$	Calcd. 30.3		165	Calcd. 7.6		218	Calcd. 7.6	

No. 20 (1975)

謝辞 実験に用いた示差走査熱量天びんは昭和49年度文部省研究助成金によるものである。謝意を表します。

文 献

1. a) Differential Scanning Calorimeter の略  
b) Thermogravimetry の略  
c) Differential Thermal Analysis の略
- 2) 金網久明, 熱測定, **2**, 11 (1975)
3. a) C. Dural, Anal. Chem. **23**, 1271 (1951)  
b) 大塚良平, 熱測定, **2**, 79 (1975)
- 4) 日本化学会編 “実験化学講座 11巻 錯塩化学” 丸善, 東京 (1956)
- 5) J. Paulik, F. Paulik, Talanta, **17**, 1224 (1974)
- 6) W. W. Wendlandt, T. M. Southern, Anal. Chim. Acta **32**, 405 (1965)
- 7) R. L. Stone, Anal. Chem. **32**, 1582 (1960)
- 8) W. W. Wendlandt, Anal. Chim. Acta **27**, 309 (1962)
- 9) B. Lorant, Z. Anal. Chem. **219**, 256 (1966)
- 10) K. Kohler, P. Zaeske, Z. Anorg. Allgem. Chem. **231**, 1, (1964)
- 11) 石井忠雄, 古米武治, 武谷 愿, 工化, **70**, 1652 (1967)
- 12) F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, Talanta, **13**, 1405 (1966)
- 13) A. B. Kiss, Acta. Chim. Acad. Sci. Hung., **61**, 207 (1969)
- 14) L. N. Mulay, L. K. Keys, Anal. Chem. **36**, 2383 (1964)
- 15) R. M. Barrer, D. A. Langley, J. Chem. Soc. **1958**, 3817 ; 中垣正幸, 藤江忠雄, 薬誌, **88**, 720 (1968)
- 16) Lange “Handbook of Chemistry” 9th Ed. Handbook Publ. Inc., Ohio (1956) p.246
- 17) Wendlandt “Thermal Method of Analysis” 2nd Ed p.371 John-Wiley & sons., New York, 1973
- 18) F. Paulik, J. Paulik, Thermochim. Acta **4**, 189 (1972)