

Die Bereitung von $\gamma\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ und das Studium seiner Struktur

H. LANGFELDEROVÁ, J. GARAJ und J. GAŽO

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

Eingegangen am 11. September 1972

Zur Publikation angenommen am 29. Mai 1973

Die Bildung von $\gamma\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ aus dem Komplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5](\text{C}_2\text{O}_4)$ wurde mit der Methode der nichtisothermischen kinetischen Analyse verfolgt. Die Zersetzungsreaktion verläuft in zwei Stufen: Zuerst entweichen 2 Mol NH_3 ($E_A = 20 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$) und in der zweiten Reaktionsstufe wird $\gamma\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ gebildet ($E_A = 24 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$). Auf Grund der Infrarot- und der EPR-Spektren wird die Struktur von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5](\text{C}_2\text{O}_4)$ und von $\gamma\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ diskutiert.

The formation of $\gamma\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ from the complex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5](\text{C}_2\text{O}_4)$ was followed by the method of non-isothermal kinetic analysis. The destruction takes place in two steps: At first 2 moles of NH_3 release ($E_A = 20 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$) and in the second reaction step $\gamma\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ is formed ($E_A = 24 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$). The structure of $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5](\text{C}_2\text{O}_4)$ and of $\gamma\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ is discussed on the basis of their infrared and EPR spectra.

Das Studium der Isomerie bei komplexen Cu(II)-Verbindungen lenkte unsere Aufmerksamkeit auch auf die Modifikationen des Oxalatodiamminkupfer(II)-Komplexes. Wie aus der Literatur ersichtlich ist [1–3], ist die Bildung von Isomeren, bzw. Modifikationen bei dieser Komplexverbindung auch durch die Bindungseigenschaften der Oxalatgruppe bedingt. Eine direkte Röntgenstrukturanalyse ergab, daß in $\alpha\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ die Oxalatgruppe eine Brückenfunktion ausübt und sich dabei an drei verschiedene Cu(II)-Atome bindet [2]. In der β -Form dieses Komplexes zeigt die Oxalatgruppe eine typische Chelatbindung, wobei sie an zwei Cu(II)-Atome koordiniert wird; der Koordinationspolyeder nähert sich einer verflachten tetragonalen Bipyramide. Zweck dieser Arbeit ist das Studium der thermischen Zersetzung von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5](\text{C}_2\text{O}_4)$ sowie der Struktur von $\gamma\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$, das bei diesem Prozeß entsteht. Für Vergleichszwecke werden auch die Ergebnisse der bei α - und $\beta\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ angewendeten physikalisch-chemischen Methoden angeführt, dessen Kristallstruktur bekannt ist.

Experimenteller Teil

Die verwendeten Chemikalien, analytischen und Experimentierprozesse und die Apparatur

Für die Synthese der untersuchten Verbindungen wurden folgende Chemikalien verwendet: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, konzentriertes NH_3 — alle p. a., sowie gasförmiges Ammoniak; alle Chemikalien waren tschechoslowakischer Erzeugung.

Tabelle 1

Analytische Zusammensetzung der untersuchten Komplexe

Verbindung	% Cu		% C ₂ O ₄ ²⁻		% NH ₃		Mol. Gewicht
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
[Cu(NH ₃) ₅](C ₂ O ₄)	26,84	26,32	35,98	35,97	37,18	37,65	236,70
Cu(C ₂ O ₄)(NH ₃) ₃	31,38	31,82	43,45	43,08	25,18	25,08	202,65
α-Cu(C ₂ O ₄)(NH ₃) ₂	34,24	34,22	47,42	47,55	18,35	18,18	185,62
γ-Cu(C ₂ O ₄)(NH ₃) ₂	34,24	34,20	47,42	47,42	18,35	18,25	185,62
Cu(C ₂ O ₄)	41,93	41,74	58,07	58,15	—	—	151,54

Das Cu(II) wurde in den untersuchten Verbindungen komplexometrisch, C₂O₄²⁻ mittels manganometrischer Titration und das Ammoniak durch Destillation bestimmt. Die analytische Zusammensetzung aller untersuchten Komplexe ist in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die thermische Zersetzung der Komplexe wurde mit einem Derivatograph des Typs OD-102 (MOM, Budapest) beobachtet [4]. Verwendet wurden Platintiegel, und Pt—Pt,

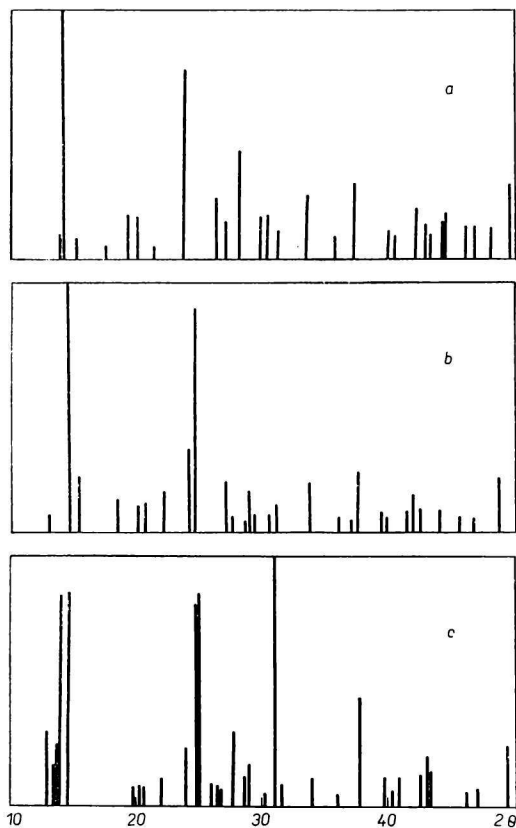


Abb. 1. Die Pulverröntgenogramme von a) α-Cu(C₂O₄)(NH₃)₂; b) β-Cu(C₂O₄)(NH₃)₂; c) γ-Cu(C₂O₄)(NH₃)₂.

Rh-Thermoelemente. Gearbeitet wurde an der Luft, bei atmosphärischem Druck; die Probeneinwaage betrug 100 mg; als Vergleichsstoff diente Al_2O_3 . Die Ultrarot-Absorptionsspektren wurden mit dem Spektrophotometer Perkin—Elmer 137 gemessen. Die Pulverröntgenogramme der Proben wurden mit dem GON II Goniometer (Chirana, ČSSR) und bei $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ermittelt. Der Spektrometer ER-9 (Zeiss, Jena) wurde zum Messen der EPR-Spektren in einer polykristallinen Probe, bei Labortemperatur verwendet.

Das durch Fällung einer heißen wäßrigen Kupfer(II)-Sulfat-Lösung mit einer Oxal säurenlösung bereitete Kupfer(II)-Oxalat wurde bei 160°C getrocknet, wodurch wasserfreies $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)$ gewonnen wurde [5]. Dieses wurde mit trockenem gasförmigem Ammoniak auf dem Derivatograph bei Labortemperatur gesättigt. Der Ammoniakfluß durch den Reaktionsraum wurde mit einem Rotameter kontrolliert. Da der Reaktionsraum bei dem verwendeten Apparat offen ist, war es nicht möglich die partiellen Drücke des Ammoniaks im System zu bestimmen. Nachdem ein Gewichtszuwachs, der der Bildung von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5](\text{C}_2\text{O}_4)$ entsprach, erreicht wurde, wurde die Ammoniakzufuhr unterbrochen, das ganze System wurde mit Stickstoff durchgeblasen und die Temperatur wurde mit einer Geschwindigkeit von $1,5^\circ/\text{min}$. gesteigert. Kinetisch wurde der Verlauf der thermischen Zersetzung des Oxalatopentammin-Kupfer(II)-Komplexes nach der Methode in Arbeit [6] untersucht. Von den dargestellten Verbindungen sowie

Tabelle 2

Die Wellenzahlen der Absorptionsbanden und ihre Zuordnung in den IR-Spektren der untersuchten Oxalatoamminkupfer(II)-Komplexe

<i>a</i>	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>
$\bar{\nu}_{\text{as}}(\text{O}-\text{C}-\text{O})$	1715 1685 1630 1615	1665 1624	1665 1624	1674 1638	1690 1610
$\bar{\nu}_{\text{s}}(\text{O}-\text{C}-\text{O})$	1340 1270	1409 1283	1417 1263	1355 1290	1400 1350 1320
$\delta(\text{O}-\text{C}-\text{O})$	778	781 778	790 781	790 782	825
$\bar{\nu}(\text{NH})$	3180 3125	3218 3124	3179 3125		
$\delta_{\text{d}}(\text{NH}_3)$	1595	1587	1601	1574	
$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	1290	1300 1283	1296 1290	1250 1160 1087	
$\varrho(\text{NH}_3)$	680 665	685	680	759	

a) Die Zuordnung der Banden wurde auf Grund von Arbeit [10] vorgenommen.

I. $\alpha\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$; *II.* $\beta\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$; *III.* $\gamma\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$;
IV. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5](\text{C}_2\text{O}_4)$; *V.* $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)$.

Tabelle 3

Werte der g -Faktoren für die Modifikationen des Oxalatodiamminkupfer(II)-Komplexes

Verbindung	g_{\perp}	g_{\parallel}	G
α -Cu(C ₂ O ₄)(NH ₃) ₂	2,057	2,249	4,4
β -Cu(C ₂ O ₄)(NH ₃) ₂ [3]	2,040	2,250	6,25
γ -Cu(C ₂ O ₄)(NH ₃) ₂	2,055	2,247	4,40
CuSO ₄ · 5H ₂ O ^a	2,27 (2,27)	2,08 (2,08)	

a) Die Angaben in Klammern stammen aus Arbeit [7] und entsprechen den mit der Einkristall-Methode gewonnenen Werten.

von α - und β -Cu(C₂O₄)(NH₃)₂ wurden Pulverröntgenogramme bereitet (Abb. 1). Die Struktur von [Cu(NH₃)₅](C₂O₄) und von γ -Cu(C₂O₄)(NH₃)₂ wurden mittels Ultrarot-Absorptionsspektren in Nujolsuspension untersucht und mit α - und β -Cu(C₂O₄)(NH₃)₂ und Cu(C₂O₄) verglichen (Tabelle 2). Aus den EPR-Spektren wurden mittels der *Kneubühlschen* Approximation [7] die Werte der g -Faktoren ermittelt (Tabelle 3).

Ergebnisse und Diskussion

Bereitung und Struktur von [Cu(NH₃)₅](C₂O₄)

Die Reaktion des wasserfreien Kupfer(II)-Oxalats mit gasförmigem Ammoniak verläuft bei entsprechender Wahl der Reaktionsbedingungen (Ammoniakfluß \approx 3 l/min.) stufenförmig (Abb. 2). Laut dem Derivatogramm wird die Reaktion von Cu(C₂O₄) mit den ersten zwei Mol NH₃, unter Bildung von Cu(C₂O₄)(NH₃)₂ von starker Wärmeabgabe begleitet. Die Bildung eines Zwischenproduktes dieser Zusammensetzung wurde analytisch nachgewiesen. Das Pulverröntgenogramm zeigt, daß die Struktur dieser Verbindung sehr nahe der von α -Cu(C₂O₄)(NH₃)₂ ist. In Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur für Cu(C₂O₄) · 0,25H₂O [8] deutet diese Tatsache an, daß die Ammoniakmoleküle zwei praktisch freie Stellen im Koordinationspolyeder von Cu(II) im Kupfer(II)-Oxalat besetzen. Die so bereitete Verbindung der Zusammensetzung Cu(C₂O₄)(NH₃)₂ reagiert mit dem Ammoniak unter Bildung von [Cu(NH₃)₅](C₂O₄) nur dann weiter, wenn die Reaktion nicht unterbrochen wurde. Wie die Ergebnisse zeigen, wird die Reaktion auch dann nicht weitergehen, falls die Probe wieder auf dieselbe Temperatur erhitzt wird, die sie nach der Reaktion mit den ersten zwei Mol Ammoniak hatte. Wir schließen daraus, daß bei der ersten Reaktionsstufe, d. h. bei der Bildung von Cu(C₂O₄)(NH₃)₂ auch eine Aktivierung der Bindungen Kupfer—Oxygen aus der Oxalatgruppe einsetzt, die einen Reaktionsverlauf bis zu [Cu(NH₃)₅](C₂O₄) ermöglicht. Beim Eintritt des dritten bis fünften Ammoniakmoleküls in die innere Koordinationssphäre von Cu(II), müssen die ursprünglichen Cu—O-Bindungen zerrissen werden und die freigesetzte Reaktionswärme genügt sichtlich nicht zum energetischen Sättigen dieses Vorganges.

Aus einem Vergleich der Absorptionsspektren von [Cu(NH₃)₅](C₂O₄) im Ultrarotbereich (Tabelle 2) mit den Spektren anderer Pentammino- [9], bzw. Oxalato-Komplexe [10], sowie mit den Daten für die Ionen-gebundene Oxalatgruppe [11] geht hervor, daß die Anzahl und die Lage der Absorptionsbanden des Ammoniaks der Bildung von

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ entspricht. Hingegen stimmt die Zahl und die Lage der Absorptionsbanden nicht zur Gänze mit den Literaturangaben über die Ultrarotspektren, weder der Ionengebundenen, noch der kovalent gebundenen Oxalatgruppe überein. Wir folgern daraus,

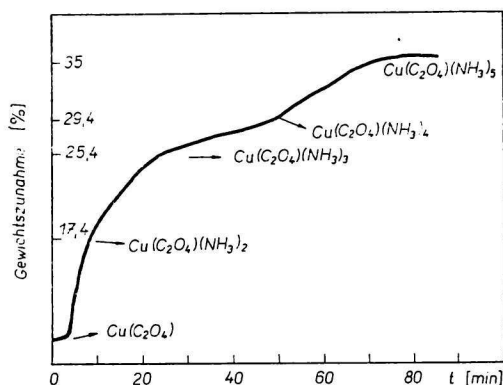


Abb. 2. Graphische Darstellung der Gewichtszunahme bei der Reaktion von CuC_2O_4 mit gasförmigem Ammoniak in Abhängigkeit von der Zeit.

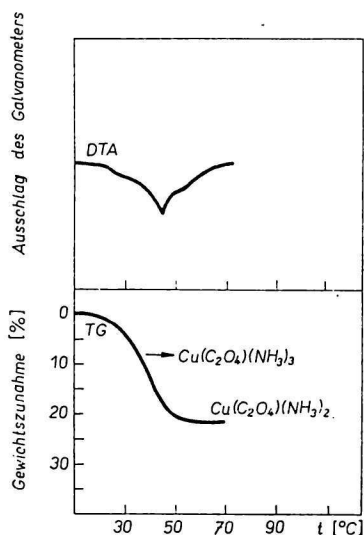
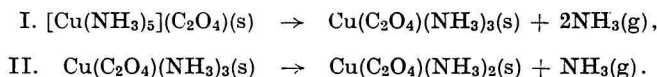


Abb. 3. Derivatogramm der thermischen Zersetzung von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]\text{C}_2\text{O}_4$.

daß die Oxalatgruppe nur mit einem Sauerstoffatom an das zentrale Atom koordiniert wird. Aus Analogie mit bekannten Strukturen des Großteils der Cu(II)-Komplexe nehmen wir an, daß die Oxalatgruppe die Koordination des zentralen Atoms durch den Sauerstoff in beträchtlicher Entfernung auf eine tetragonale Bipyramide ergänzt.

Die thermische Zersetzung von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5](\text{C}_2\text{O}_4)$

Der violette Komplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5](\text{C}_2\text{O}_4)$ ist an der Luft sehr unbeständig, verliert schnell seine ersten Ammoniakmoleküle und geht auf das hellblaue Produkt der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ über. Aus der Kurve der thermischen Zersetzung (Abb. 3), die scheinbar einstufig verläuft, wurde nach der nicht-isothermischen Methode [6] der Wert der experimentellen Aktivationsenergie und der Ordnung für diese Reaktion gesucht. Wie festgestellt wurde, verläuft diese Reaktion in zwei Stufen (Abb. 4). Auf Grund der Ergebnisse der kinetischen Prozeßanalyse, sowie der analytischen Zusammensetzung des Zwischenproduktes kann die Reaktion durch folgende stöchiometrische Gleichungen ausgedrückt werden:



Das auf diese Art bereitete $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ weist im Pulverröntgenogramm (Abb. 1)

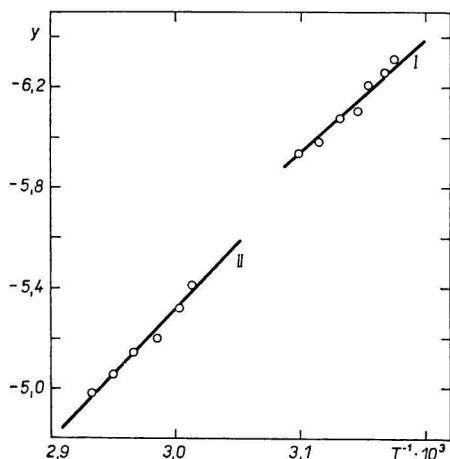


Abb. 4. Graphische Darstellung der Abhängigkeit zur Berechnung von E_A nach der Methode aus Arbeit [6]:

$$y = \log \frac{1 - \frac{(W_\infty - W)^{1-n}}{W_\infty}}{(1-n) T^2} .$$

Unterschiede gegenüber der α - und der β -Form dieser Komplexverbindung auf und wurde daher als ihre γ -Modifikation bezeichnet.

Die experimentelle Aktivationsenergie für die erste Reaktion wurde mit $E_{AI} = 20 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmt, Reaktionsordnung $n_I = 2/3$; für die zweite Reaktion gilt $E_{AII} = 24 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$, $n_{II} = 2/3$.

Die Bildung von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_3$ als Zwischenprodukt bei der thermischen Zersetzung wird in der Literatur [12] nicht erwähnt. Seine Existenz wird durch die Ergebnisse der chemischen Analysen aufgezeigt, es gelang jedoch nicht diese Verbindung mit physikalisch-chemischen Methoden nachzuweisen, da sie sich im Prozeß der Meßvorbereitungen zersetzt. Der verhältnismäßig gering erhöhte Wert der Aktivationsenergie bei Reaktion II (in der die kurze Bindung $\text{Cu}-\text{NH}_3$ zerrissen wird) gegenüber der bei Reaktion I, wird mit einer heterogenen Koordination auf der Diagonale im Komplex $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_3$ erklärt, sowie damit, daß der Verlauf der Substitutionsreaktion durch die wechselseitige Beeinflussung der im Komplex gebundenen Stickstoff- und Sauerstoffatome auf der heterogenen Koordinate erleichtert wird.

Untersuchung der Struktur von $\gamma\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ mit der Methode der IR- und EPR-Spektren, verglichen mit den Strukturen von α - und $\beta\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, unterscheidet sich die γ - von der α -Modifikation hauptsächlich durch die Zahl und die Lage der Absorptionsbanden der Oxalatgruppe. Das Infrarotspektrum der γ -Form ist jedoch nahe dem der β -Form.

In $\alpha\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ weist die Oxalatgruppe im Bereich von $1600-1715 \text{ cm}^{-1}$ eine breite, reichgegliederte Bande auf, die den antisymmetrischen Valenzvibrationen $\nu(\text{O}-\text{C}-\text{O})$ entspricht. Die Absorptionsbande mit der Wellenzahl 1715 cm^{-1} entspricht der ausgeprägt kovalenten Bindung der Oxalatgruppe an das zentrale Atom [13]. Bei der γ -Modifikation sind — so wie bei der β -Form — die Maxima der entsprechenden Bande zu den niedrigeren Wellenzahlwerten hin verschoben, was einen geringeren Kovalenzgrad der Oxalatgruppe—Kupfer-Bindung anzeigt [13]. Daneben ist das Infrarot-Spektrum der γ -Modifikation nahe dem von $\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [10]. Die Struktur dieses Komplexes [14] unterscheidet sich von der der Verbindungen des Typs CuX_2A_2

vor allem dadurch, daß die einzelnen Bauteilchen keine unendlichen Ketten, sondern nur dimere Aggregate bilden, in denen die Oxalatgruppen durch Chelatbindung an das zentrale Atom gebunden werden und gleichzeitig als Brücken zwischen den beiden benachbarten Kupferatomen dienen. Wir folgern daraus, daß zum Unterschied von der α -Form, bei der alle drei koordinierten Sauerstoffatome der Oxalatgruppe verschiedene Entfernungen vom zentralen Atom haben [2], die Bindung der Oxalatgruppe bei γ - $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ hinsichtlich der Cu—O-Entfernungen symmetrischer ist, wobei die Gruppe wahrscheinlich als Chelat auftritt. Die Ammoniakmoleküle sind vom Standpunkt der Infrarot-Spektren bei beiden Komplexen praktisch gleich koordiniert.

Die Nähe der g -Faktorenwerte bei α - und γ - $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ (Tabelle 3) deutet an, daß der Koordinationspolyeder in beiden Fällen in gleicher Weise deformiert ist, daß also die Struktur von γ - $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ als eine gestreckte tetragonale Bipyramide anzusehen ist.

Die Autoren danken Herrn Ing. E. Jóna, CSc., für die aufschlußreichen Diskussionen beim Aufklären der Kinetik und des Mechanismus der thermischen Zersetzung von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5](\text{C}_2\text{O}_4)$.

Literatur

1. Horn, D. W. und Graham, M. A., *Amer. Chem. J.* **39**, 505 (1908); zit. aus *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Syst. Nr. 60, Kupfer, Teil B, Lief. 2, S. 732. Verlag Chemie, Weinheim.
2. Garaž, J., *Chem. Commun.* **1968**, 904.
3. Garaž, J., Langfelderová, H., Lundgren, G. und Gažo, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **37**, 3181 (1972).
4. Paulik, F., Paulik, J. und Erdey, L., *Z. Anal. Chem.* **160**, 241 (1958).
5. Pribylov, K. P. und Fazullina, D. S., *Zh. Neorg. Khim.* **14**, 660 (1960).
6. Coats, A. W. und Redfern, J. P., *Nature* **20**, 88 (1964).
7. Kneubühl, F. K., *J. Chem. Phys.* **33**, 1074 (1960).
8. Dubicki, L., Harris, C. M., Kokot, E. und Martin, R. L., *Inorg. Chem.* **5**, 93 (1966).
9. Tomlison, A. A. G. und Hathaway, B. J., *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 1905.
10. Nakamoto, K., *Infrakrasnyje spektry neorganičeskich i koordinacionnych sojedinenij*. (Infrarotspektren anorganischer und Koordinationsverbindungen.) S. 289. Mir, Moskau 1966.
11. Murata, H. und Kawai, K., *J. Chem. Phys.* **25**, 589 (1956).
12. Ephraim, F., *Ber.* **52**, 940 (1919).
13. Graddon, D. P., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 308 (1956).
14. Viswamitra, M. A., *Z. Krist.* **117**, 437 (1962).

Übersetzt von T. Guttmannová