

**Studium der Auswirkungen der Strukturunterschiede
zwischen den Modifikationen des Oxalatodiamminkupfer(II)-
-Komplexes in einigen heterogenen Reaktionen
Die Reaktionen von α -, β - und γ -Cu(C₂O₄)(NH₃)₂ mit Wasser**

H. LANGFELDEROVÁ, M. SERÁTOR, J. GARAJ und J. GAŽO

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

Eingegangen am 7. Dezember 1972

Zur Publikation angenommen am 29. Mai 1973

In der Arbeit wird die Wirkung untersucht, die die Strukturunterschiede zwischen α -, β - und γ -Cu(C₂O₄)(NH₃)₂ auf den Mechanismus der hydrolytischen Reaktionen ausüben, die durch Berührung dieser Komplexe in der festen Phase mit Wasser hervorgerufen werden. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß sich die Modifikationen des Oxalatodiamminkupfer(II)-Komplexes deutlich durch den Verlauf der Hydrolyse unterscheiden, wobei die Unterschiede zwischen der α - und β -Form einerseits und der γ -Form andererseits ausgeprägter sind, als zwischen den α - und β -Modifikationen selbst. Die Unterschiede zeigen sich in der Geschwindigkeit beim Erreichen des maximalen pH-Wertes der Lösung, in der Höhe des erreichten pH-Wertes, sowie in der analytischen Zusammensetzung der Reaktionsprodukte. Auf Grund des qualitativ unterschiedlichen Hydrolysenverlaufes von γ -Cu(C₂O₄)(NH₃)₂ wird auf dessen Struktur gefolgert.

The effect of the structure differences between α -, β -, and γ -Cu(C₂O₄)(NH₃)₂ on the mechanism of hydrolytic reactions occurring by the contact of these complexes in the solid state with water is investigated. The experimental results show that the modifications of the oxalatodiammine copper(II) complex differ considerably from each other by the course of hydrolysis, the differences between the α and β forms on the one hand, and the γ form on the other being more marked than those between the α and β forms themselves. The differences are in the rapidity of achieving the maximum pH value of the solution, in the obtained pH value itself, and in different analytical composition of the reaction products. The structure of γ -Cu(C₂O₄)(NH₃)₂ is suggested based on the qualitatively different course of its hydrolysis.

Wie aus einigen unserer früheren Arbeiten ersichtlich ist [1–4], unterscheiden sich die Modifikationen von Cu(C₂O₄)(NH₃)₂ durch die Koordinationsweise der Oxalatgruppen an das zentrale Atom, bzw. durch die Art der Deformation des Koordinationspolyeders. Die Methoden der direkten und indirekten Strukturanalyse bestimmen den statischen Stand des Komplexes und gewähren in vielen Fällen keine Möglichkeit eindeutig zu entscheiden, ob die Strukturunterschiede nur durch die Geometrie des Kristallgitters

bedingt sind oder auch durch die Bindungseigenschaften des zentralen Atoms und der Liganden bestimmt werden.

Zu den klassischen Methoden der Bestimmung der Existenz geometrischer Isomere gehört das Untersuchen ihrer Löslichkeit und der Solvatationsreaktionen [5–7] in homogenen Systemen. Wenn es sich auch im vorliegenden Fall nicht um eine geometrische Isomerie im klassischen Sinne handelt, nehmen wir an, daß bei entsprechend gewählten Bedingungen das Studium der Solvatationsreaktionen der Modifikationen von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ zur Klärung des genannten Problems beitragen kann, sowie die Beziehungen zwischen der Struktur des Komplexes und seiner Reaktivität zu erklären vermag.

Experimenteller Teil

Die zu untersuchenden Komplexe wurden nach bereits beschriebenen Verfahren bereitet: α - und γ - $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ nach den Methoden der Arbeit [8] und die β -Modifikation wie in Arbeit [3].

Bei der Analyse der Ausgangskomplexe wie auch der Hydrolysenprodukte wurden folgende Methoden angewandt: Das Kupfer wurde komplexometrisch, die Oxalatgruppe manganometrisch und das Ammoniak mittels Destillation bestimmt. Die analytische Zusammensetzung der Komplexverbindungen ist in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Analytische Zusammensetzung der untersuchten Komplexe

Komplex	% Cu		% C_2O_4		% NH_3	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
α - $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$	34,24	34,24	47,42	47,55	18,35	18,18
β - $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$		34,13		47,32		18,05
γ - $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$		34,20		47,40		18,25

Apparatur

Verwendet wurde ein pH-Meter, Typ Precision OP 205 (Radelkis, Budapest) mit der mitgelieferten Glaselektrode. Die Niederspannungs-Papierelektrophorese wurde mit einem Apparat für die Elektrophorese von Aminosäuren gemessen, einem Erzeugnis der Forschungswerkstätten der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften in Prag. Arbeitsspannung: 10 V cm^{-1} , Elektrolyt: 1 M Lösung von NaClO_4 , $\text{pH} \approx 9$. Die Elektrophoresedauer betrug 5 Stunden. Die Lage des Cu(II) -Fleckes wurde nach Trocknen des chromatographischen Papiers mittels $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bestimmt.

Der Verlauf der Hydrolyse wurde durch dauerndes Messen der pH-Veränderungen einer 0,15 M Lösung von Natriumperchlorat verfolgt, in der eine Probeneinwaage (Körnung 0,8–1 mm) suspendiert war. Das Experiment wurde folgend ausgeführt: In ein breites Reagenzglas wurde 50 ml auf 22°C temperiertes Natriumperchlorat gegeben ($\text{pH} \approx 6$). Ein Glasrührer und die Glaselektrode reichten zum Boden des Prüfglases. Unter ständigem Rühren wurde die Probeneinwaage hinzugegeben. Die pH-Änderungen wurden in Abhängigkeit von der Zeit für Proben verschiedenen Gewichtes beobachtet (Abb. 1–3). Nach Erreichung eines stabilen pH-Wertes (ungefähr nach 20 Minuten),

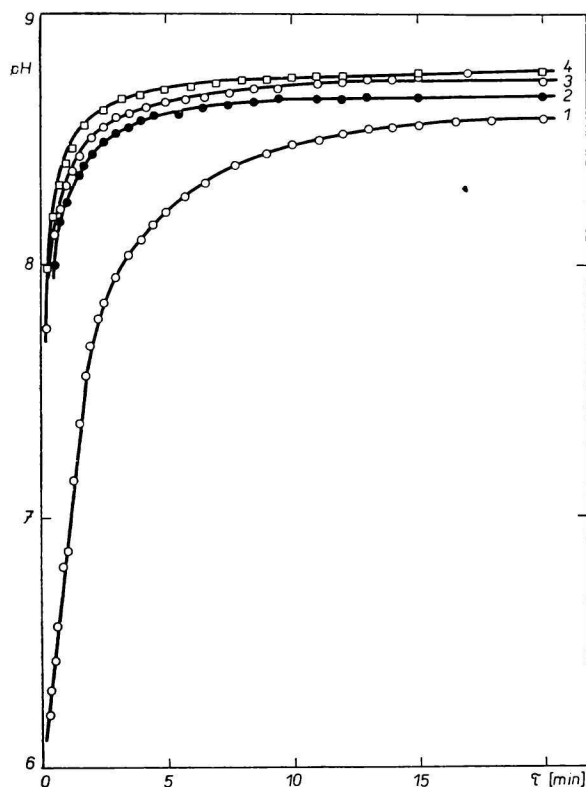


Abb. 1. Veränderungen des pH-Wertes bei der Hydrolyse von $\alpha\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ in schwach basischer Umgebung, in Abhängigkeit von der Zeit.

Die Einwaagen: 1. 0,15 g; 2. 0,30 g; 3. 0,60 g; 4. 1,1 g.

wurde die Lösung schnell von der festen Phase getrennt und ihre Zusammensetzung analysiert. Die Zusammensetzung der Lösung wurde auch nach einem 1-Minuten-Kontakt der festen Phasen mit der Natriumperchloratlösung bestimmt. Die Lösungen zeigten die Zusammensetzung wie sie in Tabelle 2 zusammengefaßt gezeigt wird, u. zw. ohne

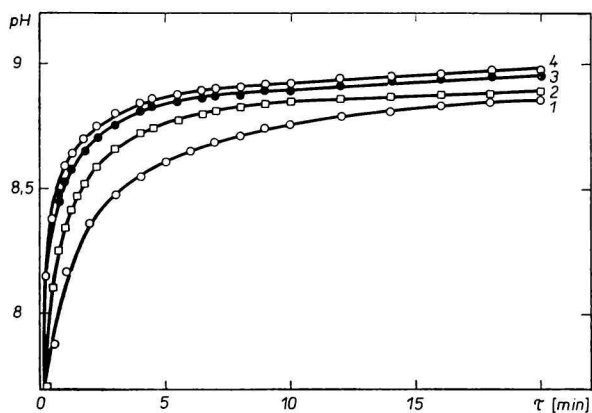


Abb. 2. Veränderungen des pH-Wertes bei der Hydrolyse von $\beta\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ in schwach basischer Umgebung, in Abhängigkeit von der Zeit.

Die Einwaagen: 1. 0,15 g; 2. 0,30 g; 3. 0,45 g; 4. 0,6 g.

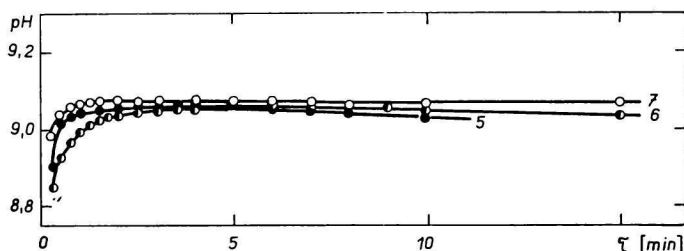


Abb. 3. Veränderungen des pH-Wertes bei der Hydrolyse von $\gamma\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ in schwach basischer Umgebung, in Abhängigkeit von der Zeit.

Die Einwaagen: 5. 0,15 g; 6. 0,30 g; 7. 0,60 g.

Rücksicht auf das Gewicht der Proben. Die Diffusion der Molarverhältnisse in den flüssigen Hydrolysaten im Bezug auf NH_3 und $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ drückt die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aus bei verschiedenen Einwaagemengen, bzw. bei Wiederholung der Experimente.

Tabelle 2

Proportionelle Zusammensetzung der flüssigen Hydrolysate

Hydrolysat von	Berührungsdauer der Phasen	
	1 Min.	20 Min.
	$\text{Cu} : \text{C}_2\text{O}_4 : \text{NH}_3$	$\text{Cu} : \text{C}_2\text{O}_4 : \text{NH}_3$
$\alpha\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$	1 : 4 : 6	1 : 3 — 3,4 : 6 — 7
$\beta\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$	1 : 4,5 : 6	1 : 2,5 — 3 : 6 — 6,5
$\gamma\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$	1 : 2 : 4	1 : 1,4 — 1,7 : 3 — 4

Größere Unterschiede wurden in der Konzentration der einzelnen Komponenten in den flüssigen Hydrolysaten beobachtet. Zum Beispiel, bei einer Einwaage von 0,3 g $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ enthielten 50 ml des Hydrolysats aus der α -Modifikation 0,318 mg Cu(II), aus der β -Modifikation 0,670 mg Cu(II), während aus der γ -Modifikation sogar 11,8 mg Cu(II) gefunden wurden. Die Unterschiede in der Zusammensetzung der Lösungen nach der Hydrolyse von α - und β - $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ sind wohl weniger ausgeprägt, doch eindeutig und gut reproduzierbar.

Um zu untersuchen, wie das Cu(II) in den flüssigen Hydrolysaten gebunden wird, wurde Niederspannungs-Papierelektrophorese angewendet. Die Ergebnisse zeigten, daß es im Hydrolysat von $\alpha\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ als das Anion $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ vorhanden ist. Für das Hydrolysat aus der β -Modifikation konnte kein eindeutiges Ergebnis verzeichnet werden, während die experimentellen Resultate im Hydrolysat aus der γ -Form das Kupfer(II) überwiegend in elektroneutralen Partikeln gebunden und teilweise als Kation aufweisen. Dieses Ergebnis stimmt gut mit der Tatsache überein, daß sich die durch Hydrolyse von $\gamma\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ gewonnene Lösung im Verlauf einiger Stunden trübt. Der gebildete Niederschlag enthält Cu(II) und $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ im molaren Verhältnis von

2 : 1, woraus gefolgert werden kann, daß im Niederschlag außer $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)$ auch $\text{Cu}(\text{OH})_2$ vorhanden ist.

Weiter wurde die Zusammensetzung der festen Phasen untersucht, die 20 Minuten lang mit den Lösungen in Kontakt waren. Nach Abfiltrieren wurden die festen Phasen mit 10 ml redestillierten Wassers gewaschen und in einen auf 105°C erwärmten Trockner gegeben. Nach Austrocknen wurden auch die festen Rückstände analysiert. Die Ergebnisse waren wie folgt: Im Niederschlag nach der Hydrolyse von $\alpha\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ war das molare Verhältnis von $\text{Cu} : \text{C}_2\text{O}_4 : \text{NH}_3 = 1 : 0,98 : 1,95$. Die Probe zeigte sichtbare Körnchen braunschwarzer Farbe, wahrscheinlich von CuO . Im Pulverröntgenogramm wurden jedoch keine CuO Banden beobachtet, wahrscheinlich zufolge seiner niedrigen Gesamtkonzentration in der Probe; das Röntgenogramm entsprach im wesentlichen dem des Ausgangspräparates.

Der Niederschlag nach der Hydrolyse von $\beta\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ zeigte das Molarverhältnis von $\text{Cu} : \text{C}_2\text{O}_4 : \text{NH}_3 = 1 : 0,98 : 1,51$. Auf Grund des Pulverröntgenogramms enthält die Probe außer dem ursprünglichen Komplex und CuO noch andere Reaktionsprodukte.

Der Niederschlag nach der Hydrolyse von $\gamma\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ wies das Molarverhältnis von $\text{Cu} : \text{C}_2\text{O}_4 : \text{NH}_3 = 1 : 0,98 : 1,1$ auf. CuO wurde in der Probe nicht gefunden; laut Röntgenogramm enthält diese Komplexverbindung überwiegend $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)$, welchem Umstand auch die blaugrüne Farbe des Präparates entspricht.

In saurer Umgebung (pH der Ausgangslösung ≈ 1) wurden keine bemerkenswerten Unterschiede im Hydrolysenverlauf beobachtet. Die Hydrolysate aller drei Modifikationen enthielten unbestimmbare Mengen von $\text{Cu}(\text{II})$ und das ganze in der ursprünglichen Einwaage enthaltene Ammoniak. In die Lösung ging perzentuell (verglichen mit der ursprünglichen Einwaage) weniger $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ über, als im schwach basischen Medium. Abb. 4

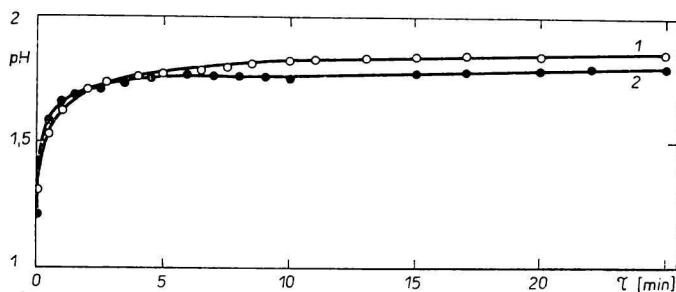


Abb. 4. Veränderungen des pH-Wertes bei der Hydrolyse von (1) α - und (2) γ -Modifikationen von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ in stark saurer Umgebung, in Abhängigkeit von der Zeit.

zeigt in saurer Umgebung den Unterschied in der Geschwindigkeit des Anstiegs des pH-Wertes für die α - und γ -Modifikation des Komplexes. Der Hydrolysenverlauf für die α - und β -Form ist in diesen Bedingungen praktisch gleich. Der Hydrolysenniederschlag aller drei Modifikationen in saurer Umgebung enthielt $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Diskussion

Aus den experimentellen Ergebnissen geht hervor, daß sich die Strukturunterschiede zwischen den Modifikationen von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ in ausgeprägter Weise bei ihren Reaktionen mit Wasser zeigen, wenn das pH der Ausgangslösung ≈ 6 ist. Die Unterschiede

zeigen sich in der Geschwindigkeit, mit der der maximale pH-Wert erreicht wird, in der Höhe des erreichten pH-Wertes, sowie in der unterschiedlichen analytischen Zusammensetzung der Hydrolysate im Bezug auf die absolute Konzentration der Komponenten sowie auf deren molares Verhältnis.

Mit Rücksicht auf die Tatsache, daß die Lösungen schon eine Minute nach Beginn der Hydrolyse (pH der Ausgangslösung ≈ 6) aller drei Modifikationen Cu^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ und Ammoniak enthalten, nehmen wir an, daß der Lösungsprozeß des Komplexes und eine teilweise Substitution der Liganden in der festen Phase durch Moleküle des Lösungsmittels gleichzeitig verlaufen. Es gelang uns jedoch nicht diese Reaktionen durch einfache kinetische Gleichungen auszudrücken.

Die löslichen bzw. hydrolysierten Bestandteile des Komplexes stellen bei β - und insbesondere bei α - $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ nur einen geringen Anteil der Gesamteinwaage dar. Bei der γ -Modifikation, von deren Struktur bisher keine näheren Angaben bekannt sind, wurde bei der Hydrolyse ein qualitativ abweichendes Verhalten beobachtet. Wie die Ergebnisse zeigen, wird — zum Unterschied von der α - und β -Modifikation — die ganze Einwaage von γ - $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ hydrolysiert u. zw. zu einem praktisch einheitlichen Produkt $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)$. Das Monoamminkupfer(II)-Oxalat, das aus dieser Reaktion hervorgeht, ist laut Pulverröntgenogramm identisch mit der Substanz der gleichen Zusammensetzung, die bei der Zersetzung von β - $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ bei Labor-temperatur, an der Luft [4], oder mit dem kristallinen $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)$ entsteht [9]. Die flüssige Phase nach der Hydrolyse dieser Modifikation enthält verhältnismäßig hohe Konzentrationen aller Komplexkomponenten, wobei das $\text{Cu}(\text{II})$ überwiegend in elektroneutralen Partikeln gebunden wird. Da die ermittelte Konzentration von $\text{Cu}(\text{II})$ um einige Größenordnungen höher ist, als dies dem Löslichkeitsprodukt von $\text{Cu}(\text{OH})_2$, bzw. $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)$ entspräche, sowie mit Rücksicht darauf, daß $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ ein gut löslicher Elektrolyt ist, nehmen wir an, daß in der Lösung vorwiegend Moleküle von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_n$ vorhanden sind, wobei n wahrscheinlich gleich 1–2 ist. Das hydratisierte Oxalat und das Kupfer(II)-Hydroxid, die aus der Lösung ausgeschieden werden, entstehen dann durch weitere Hydrolyse der ursprünglichen Lösungskomponenten.

Während bei γ - $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ im gewählten Einwaagebereich der erreichte pH-Wert sowie die Konzentration von $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ und NH_3 in der Lösung von der Mengen-

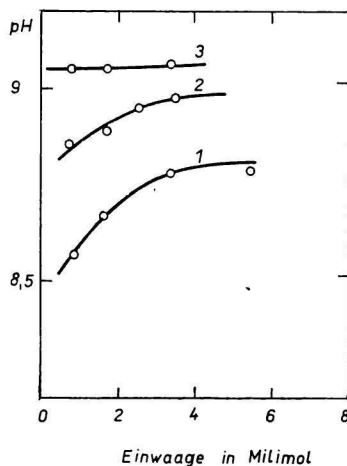


Abb. 5. Der maximal erreichte pH-Wert der Lösung in Abhängigkeit von der Einwaage-menge:

1. α - $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$; 2. β - $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$; 3. γ - $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$.

der Einwaage beinahe unabhängig sind, ist bei der α - und β -Modifikation diese Abhängigkeit eindeutig (Abb. 5). Ein markanter Unterschied im Hydrolysenverlauf bei diesen Modifikationen gegenüber der γ -Form zeigt sich auch darin, daß der Großteil der Einwaage unverändert bleibt. Der kleine Teil, der der Hydrolyse unterliegt, bildet erst $\text{Cu}(\text{OH})_2$, das durch das Vorkommen von schwarzen CuO -Körnchen im Niederschlag nach dessen Trocknen angezeigt wird.

Im flüssigen Hydrolysat aus $\alpha\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$, das hinsichtlich des Gehaltes an Cu^{2+} und an Liganden sehr verdünnt ist, aber genügend überschüssige $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -Ionen enthält, kommt es zur Bildung von $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$. Die berechneten pH-Werte waren — unter der Voraussetzung, daß die Ionen $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NH_4^+ und NH_3 in der Lösung im Gleichgewicht sind, übereinstimmend mit den gemessenen Werten ($\Delta\text{pH} = 0,06$). Für das flüssige Hydrolysat aus $\beta\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$, das wahrscheinlich aus mehr Komponenten besteht, gelang es weder experimentell, noch durch Berechnung, eindeutig die Art der Bindung von Cu^{2+} zu bestimmen. Analoge Berechnungen für das flüssige Hydrolysat aus der γ -Modifikation konnten aus Mangel an den notwendigen Daten nicht durchgeführt werden.

In stark saurem Medium ($\text{pH} \approx 1$) zeigt sich bei allen Modifikationen praktisch nur ein Abspalten der Ammoniakmoleküle, wobei das unlösliche $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ gebildet wird. Analog wie in schwach basischer Umgebung, verläuft die Reaktion am schnellsten bei der γ -Form, bei den α - und β -Modifikationen langsamer und praktisch gleich. Da keine Substitution der Oxalatgruppe auftritt, deckt sich dieser Reaktionsverlauf mit den Daten der direkten und indirekten Strukturanalysen, laut denen sich die Modifikationen gegenseitig gerade durch die Art der Koordination der Oxalatgruppen zum zentralen Atom voneinander unterscheiden [1—4].

Die Abhängigkeit des Hydrolysenverlaufes bei den Modifikationen des Oxalatodiamminkupfer(II)-Komplexes von der Einwaagemenge ist durch Unterschiede in der Kristallinität der Proben nicht primär bedingt, da eine deutliche Abhängigkeit der Hydrolyse von der Einwaagemenge bei $\alpha\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ — das makrokristallinisch ist — beobachtet wurde, sowie allerdings auch bei $\beta\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$, das mikrokristallinische Struktur aufweist; hingegen zeigte sich bei der ebenfalls mikrokristallinen γ -Form keine analoge Abhängigkeit.

Aus diesen Ausführungen geht hervor, daß die hydrolytischen Reaktionen von α - und $\beta\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ — auch wenn sie verschieden reproduzierbar sind — in diesem Zusammenhang keine ausgeprägten chemischen Unterschiede zeigen. Hingegen unterscheidet sich die γ -Modifikation in ihrem Hydrolysenverlauf so sehr von den anderen zwei Formen, daß die Unterschiede mit den bei der Hydrolyse von *cis*- und *trans*-Isomeren der Komplexe $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ beobachteten vergleichbar sind. Aus dem Studium der chemischen Eigenschaften der untersuchten Modifikationen ist zu ersehen, daß die von uns konventionell als $\gamma\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ bezeichnete Substanz tatsächlich eine weitere Modifikation des Oxalatodiamminkupfer(II)-Komplexes darstellt. Worin die strukturellen Ursachen dieser so ausgeprägter Unterschiede in der Reaktivität von α - und $\beta\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ einerseits, und $\gamma\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ andererseits bestehen, können wir bedauerlicherweise auf Grund der experimentellen Ergebnisse vorderhand nicht eindeutig bestimmen.

Bei Erwägung der möglichen Struktur von $\gamma\text{-Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ gelangen wir — unter Berücksichtigung seiner hydrolytischen Reaktionen, der Ergebnisse einiger physikalisch-chemischen Methoden [4, 10] und der Struktur von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)$ [9] als Produkt der Hydrolyse — zu folgender Annahme: Die γ -Form von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ besteht wahrscheinlich aus quadratisch-planaren Einheiten mit *trans*-Anordnung der koordi-

nierenden Atome. Diese quadratisch-ebenen Gebilde sind durch die Oxalatgruppen in lineare Ketten gebunden, wobei diese, ähnlich wie bei $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)$ [9] vom Standpunkt der Symmetrie nicht gleichwertig sein müssen. Die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Ketten, bzw. zwischen den von ihnen gebildeten Ebenen ist wahrscheinlich so schwach, daß die fünfte und sechste Koordinationsstelle des zentralen Atoms als unbesetzt betrachtet werden kann, womit die starke Reaktivität dieser Modifikation im Vergleich mit den α - und β -Formen von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$, erklärt werden kann; bei diesen Formen beträgt die Koordinationszahl des zentralen Atoms sechs.

Die Tatsache, daß die hydrolytische Reaktion von γ - $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ nach Abspaltung des ersten Ammoniakmoleküls abbricht, kann mit dem Umstand zusammenhängen, daß nach dieser Abspaltung solche Veränderungen in der Koordinationssphäre auftreten (die auch nur die interatomaren Entfernungen betreffen mögen), die eine festere Bindung des verbleibenden Ammoniakmoleküls im Monoamminoxalatokupfer(II)-Komplex bewirken.

Diese Erwägung, sowie die Erkenntnisse über die Struktur von α - und β - $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ weisen auf die Möglichkeit, die Unterschiede zwischen den einzelnen Modifikationen des untersuchten Komplexes auf Grund der Konzeption eines unterschiedlichen Typs und Grades der Deformation der oktaedrischen Ligandenanordnung um das zentrale Atom aufzuklären. Die Unterschiede zwischen den Modifikationen von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_2$ können in diesem Sinne so wie die Unterschiede bei den Modifikationen anderer Komplexverbindungen des Typs CuA_2X_2 , z. B. wie in den Arbeiten [11–13] aufgefaßt werden.

Literatur

1. Garaj, J., *Chem. Commun.* **1968**, 904.
2. Garaj, J., Langfelderová, H., Lundgren, G. und Gažo, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **37**, 3181 (1972).
3. Langfelderová, H., Garaj, J. und Gažo, J., *Proceedings 3rd International Conference on Coordination Chemistry*, S. 199. Bratislava—Smolenice 1971.
4. Melník, M., Langfelderová, H., Garaj, J. und Gažo, J., *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
5. Grinberg, A. A., *Vvedenije v chimiju kompleksnych sojedinenij*. (Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen.) S. 211. Izd. Chimija, Moskau—Leningrad 1966.
6. Pearson, F., Mecker, R. E. und Basolo, F. G., *J. Chem. Soc.* **78**, 708 (1956).
7. Grinberg, A. A. und Gildengeršelj, Ch. J., *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1948**, 479.
8. Horn, D. W. und Graham, M. A., *Amer. Chem. J.* **39**, 505 (1908); zit. aus *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Syst. Nr. 60, Kupfer, T. B., Lief. 2, S. 732. Verlag Chemie, Weinheim 1961.
9. Cavalca, L., Chiesi Villa, A., Manfredotti, A. G., Mangia, A. und Tomlinson, A. A. G., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 391.
10. Langfelderová, H., Garaj, J. und Gažo, J., *Chem. Zvesti*, im Druck.
11. Gažo, J., Serátorová, K. und Serátor, M., *Chem. Zvesti* **13**, 5 (1959).
12. Garaj, J. und Gažo, J., *Chem. Zvesti* **19**, 13 (1965).
13. Langfelderová, H., Kabešová, M., Garaj, J. und Gažo, J., *Z. Chem.* **6**, 32 (1966).

Übersetzt von T. Guttmannová