

Cyanato-Kupfer(II)-Komplexe mit organischen Liganden V¹

Magnetische Momente und Struktur einiger Cyanato-Kupfer(II)-Komplexe mit Liganden aus der Anilingruppe

Cyanato-Copper(II) Complexes with Organic Ligands V
The Magnetic Moments and the Structure of Some Cyanato-Copper(II) Complexes with Ligands from the Aniline GroupJIRÍ KOHOUT *, MÁRIA QUASTLEROVÁ-HVASTIJOVÁ *
und MÁRIA KOHUTOVÁ **

(Z. Naturforsch. 26 b, 1366—1367 [1971]; eingeg. am 17. September 1971)

Im Rahmen der systematischen Erforschung der Cyanato-Kupfer(II)-Komplexe mit organischen Stickstoffliganden wurden Cyanato-Kupfer(II)-Komplexe mit Basen aus der Anilingruppe als neutrale Liganden bereitet². Die dargestellten Komplexe der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}_2$ wurden mittels spektrometrischer² und magnetischer³ Methoden untersucht. Dieser Beitrag enthält die Schlußfolgerungen, die aus ihren magnetischen Momenten (Tab. 1) abgeleitet wurden.

T [°K]	293	201	82
L^*	μ_{eff} [B.M.]		
An	1,84	1,81	1,85
<i>p</i> -Chloran	1,84	1,80	1,70
<i>p</i> -Iodan	1,88	1,87	1,85
<i>o</i> -Tol	1,77	1,71**	1,55***
<i>m</i> -Tol	1,85	1,80	1,72
<i>p</i> -Tol	1,83	1,80	1,71

Tab. 1. Magnetische Momente der Komplexe $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}_2$.
* An = Anilin; *p*-Chloran = *p*-Chloranilin; *p*-Iodan = *p*-Iodanilin; *o*-, *m*-, *p*-Tol = *o*-, *m*-, *p*-Toluidin. ** Wert für 198 °K; *** Wert für 77 °K.

Die magnetischen Momente der untersuchten Komplexe zeigen bei Zimmertemperatur Werte, die der im wesentlichen planaren oder pseudooktaedrischen Koordination der Cu^{2+} -Ionen bei nicht bahntartetem Grundzustand entsprechen⁴. Während die magnetischen Momente der Komplexe mit $L = \text{An}$ und *p*-Iodan praktisch temperaturunabhängig sind, sinken diese bei Komplexen mit $L = p\text{-Chloran}$, *m*- und *p*-Tol mit fallender Temperatur leicht ab. Beim Komplex $\text{Cu}(\text{NCO})_2(o\text{-Tol})_2$ ist jedoch eine ziemlich ausgeprägte Abnahme des μ_{eff} -Wertes mit fallender Temperatur bemerkbar.

* Lehrstuhl für anorganische Chemie, Fakultät für chemische Technologie der Slowakischen technischen Hochschule, Bratislava, ČSSR.

** Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Bratislava, ČSSR.
Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. J. KOHOUT, Lehrstuhl f. anorgan. Chemie, Fakultät für chemische Technologie der Slowakischen techn. Hochschule, Bratislava, ČSSR, Jánska ulica 1.

¹ J. KOHOUT, M. QUASTLEROVÁ-HVASTIJOVÁ u. J. GAŽO, Collect. czechoslov. chem. Commun., im Druck.

Wir nehmen an, daß die Struktur dieser Komplexe – mit Ausnahme des Komplexes $\text{Cu}(\text{NCO})_2(o\text{-Tol})_2$ – von planaren Molekülen $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}_2$ gebildet wird, in denen die NCO-Gruppen in der *trans*-Stellung durch das Stickstoffatom koordiniert sind. Die Elektronenspektren im festen Zustand und die IR-Spektren bekräftigen² diese Strukturvorstellung. Bei Komplexen mit $L = p\text{-Chloran}$, *m*- und *p*-Tol tritt offensichtlich eine schwache Austausch-Entmagnetisierung⁵ in Erscheinung, die wahrscheinlich durch den Aufbau ihrer Kristallstruktur bedingt ist. Es ist z. B. möglich, daß die NCO-Gruppen irgendwelche ergänzende Bindungen mit den Cu^{2+} -Ionen der anliegenden Moleküle bilden und dadurch den Weg für eine schwache Kupfer-Kupfer-Spinwechselwirkung vermitteln.

Das magnetische Moment des Komplexes $\text{Cu}(\text{NCO})_2(o\text{-Tol})_2$ erreicht bei Zimmertemperatur zwar einen „Normalwert“ für $\text{Cu}(\text{II})$, nichtsdestoweniger weist⁵ der Temperaturverlauf des Momentes auf das Vorhandensein einer bedeutenden antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Cu^{2+} -Ionen hin. Es folgt daraus, daß diese Ionen in ein Bindungssystem eingeschaltet sein müssen, das solche Wechselwirkung ermöglicht. Auf Grund dessen wird angenommen, daß der Komplex eine vielkernige Kettenstruktur besitzt, die durch die mit Stickstoffatomen aus den NCO-Gruppen verbundenen Cu^{2+} -Ionen gebildet wird, wobei die *o*-Toluidinmoleküle an die Cu^{2+} -Ionen in axialer Richtung gebunden werden (Abb. 1).

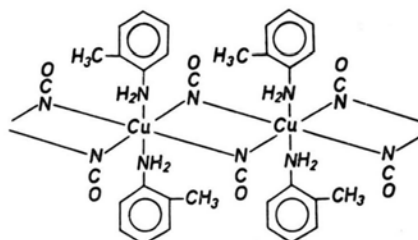


Abb. 1. Vorausgesetzte Struktur des Komplexes $\text{Cu}(\text{NCO})_2(o\text{-Tol})_2$.

Die angenommene Bindungsart der NCO-Gruppen ist im Einklang^{1,6} mit der im IR-Spektrum beobachteten² starken Aufspaltung der Bande der Deformationsschwingung der NCO-Gruppen.

Das magnetische Moment des linearen Kettensatzes der Cu^{2+} -Ionen, deren Spinfunktionen eine Wechselwirkung aufweisen, ist mit der folgenden Gleichung

² M. QUASTLEROVÁ-HVASTIJOVÁ, J. KOHOUT u. J. GAŽO, Veröffentlichung in Vorbereitung.

³ J. KOHOUT u. M. QUASTLEROVÁ-HVASTIJOVÁ, Proc. of the III. Conf. in Coordinat. Chem., Smolenice-Bratislava 1971, S. 179.

⁴ B. N. FIGGIS, Introduction to Ligand Fields, S. 263. Interscience Publishers, New York 1966.

⁵ M. KATO, H. B. JONASSEN u. J. C. FANNING, Chem. Rev. 64, 99 [1964].

⁶ J. NELSON u. S. M. NELSON, J. chem. Soc. [London], Ser. A 1969, 1597.

gegeben:

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{g}{2} \left[3 \exp\left(\frac{2J}{kT}\right) \right]^{1/2}$$

wo g den elektronischen Aufspaltungsfaktor bezeichnet und J das Austauschintegral aus der Theorie des Magnetismus. Wenn wir für den Komplex $\text{Cu}(\text{NCO})_2$ ($o\text{-Tol}$)₂ in dieser Gleichung für g aus den ESR-Messungen den Wert 2,11 erhalten³, und für μ_{eff} die Werte aus der Tab. 1 einsetzen, so folgt $2J = -16 \text{ cm}^{-1}$ ($\pm 3 \text{ cm}^{-1}$). Dieses Ergebnis bedeutet, daß der Grundzustand ein Singulett ist, über welchem sich ein um diese Energie erhöhtes Triplett befindet. Dieser

Umstand unterstützt unsere Vermutung, daß dieser Komplex eigentlich einen Kettenantiferromagnet vorstellt.

Es ist folgerichtig anzunehmen, daß das Brückenatom des Stickstoffes durch annähernd hybridisierte sp^2 -Funktionen σ -Bindungen bildet. In diesem Fall kann seine $2p_z$ -Funktion zur π -Überlappung mit den $3d_{\pi}$ -Funktionen der Cu^{2+} -Ionen benützt werden, durch die eine zu Antiferromagnetismus führende Superaustauschwechselwirkung vermittelt werden kann^{6,7}.

⁷ M. INOUE u. M. KUBO, Inorg. Chem. [Washington] 9, 2310 [1970].

Über zwei neue Alkaliuranoxidfluoride mit Uran in zwei Oxidationsstufen

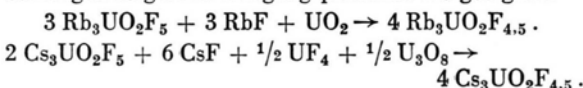
On Two New Alkali-uranium-oxidfluorides with Uranium in Two Oxidation States

J. FLECKENSTEIN, S. KEMMLER-SACK und W. RÜDORFF
Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. 26 b, 1367–1368 [1971]; eingeg. am 16. August 1971)

Bei der Untersuchung der Phasenverhältnisse in den Systemen Alkali-Uran-Sauerstoff-Fluor wurden für die Zusammensetzung $\text{Me}_3^I\text{UO}_2\text{F}_{4,5}$ mit $\text{Me}^I = \text{Rb}$ und Cs kubisch kristallisierende Verbindungen erhalten.

Zu ihrer Darstellung erwiesen sich u.a. die Umsetzungen folgender Ausgangsprodukte als geeignet:



Die Reaktionen wurden unter Argon bei 650 °C in locker verschlossenen Platinröhrchen vorgenommen. Die Reaktionszeit betrug für das Rubidiumpräparat sechs Stdn. und für die Caesiumverbindung zwölf Stunden. Die Umsetzungsprodukte fielen als grünlich beige Sinterkörper an.

Die Oxydationsgradbestimmung ergab für Uran den Wert +5,50, siehe die Analysenwerte in Tab. 1, d. h. das Uran muß in den beiden Verbindungen in den Oxy-

		$\text{Rb}_3\text{UO}_2\text{F}_{4,5}$	$\text{Cs}_3\text{UO}_2\text{F}_{4,5}$
Uran %	gef.	38,7	31,1
	ber.	38,80	31,55
Fluor %	gef.	14,1	11,5
	ber.	13,97	11,33
Oxydationsgrad	gef.	5,49	5,50
	ber.	5,50	5,50
Rubidium %, bzw. Cäsium	gef.	41,8	53,4
	ber.	41,91	52,87

Tab. 1. Analysenwerte.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Ing. W. RÜDORFF, Lab. für Anorgan. u. Analyt. Chem. d. Univ. Tübingen, D-7400 Tübingen, Wilhelmstr. 31/33.

dationsstufen +5 und +6 oder +4 und +6 vorliegen.

Die Zählrohraufnahmen ließen sich kubisch mit folgenden Gitterkonstanten indizieren:

$\text{Rb}_3\text{UO}_2\text{F}_{4,5}$:
 $a = 9,45_5 \text{ \AA}$, $d_{\text{pyk}} = 4,7_2 \text{ g/cm}^3$, $d_{\text{r0}} = 4,81$ mit $Z = 4$.

$\text{Cs}_3\text{UO}_2\text{F}_{4,5}$:
 $a = 9,87_9 \text{ \AA}$, $d_{\text{pyk}} = 5,1_4 \text{ g/cm}^3$, $d_{\text{r0}} = 5,20$ mit $Z = 4$.

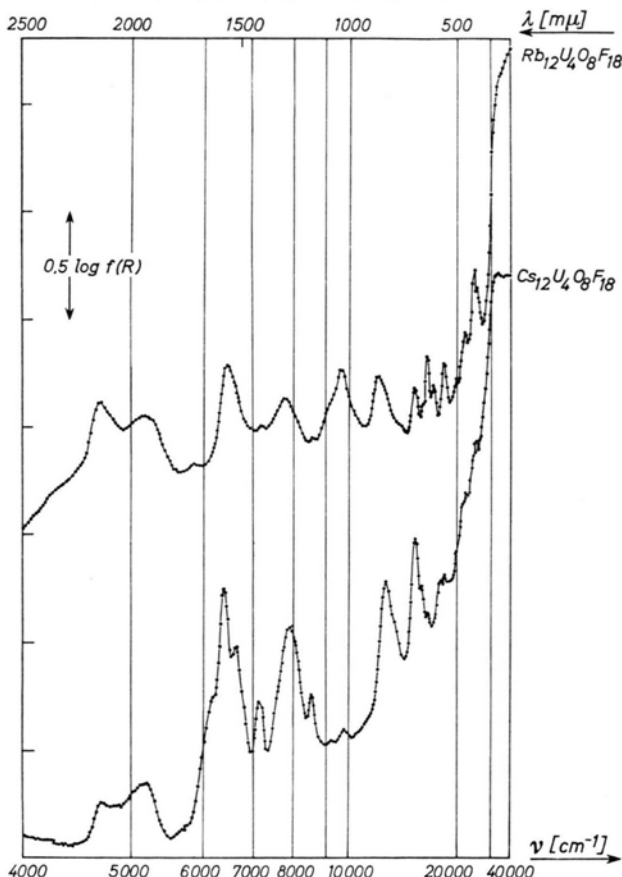


Abb. 1. Reflexionsspektren von $\text{Rb}_{12}\text{U}_4\text{O}_8\text{F}_{18}$ und $\text{Cs}_{12}\text{U}_4\text{O}_8\text{F}_{18}$.

Die Auslöschungsbedingungen entsprechen denen eines flächenzentrierten Gitters. Die Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten.

Die Reflexionsspektren wurden im Bereich von 4000–40000 cm^{-1} aufgenommen und sind in Abb. 1 dargestellt. Die Bandenlage findet sich in Tab. 2. Beide Verbindungen zeigen den für vierwertiges Uran charakteristischen Absorptionsverlauf; die den reinen Elektronenübergängen im freien Ion entsprechende Bandenzuordnung findet sich ebenfalls in Tab. 2. Die für die $(\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2)^{2\oplus}$ -Gruppe charakteristischen Banden im Gebiet von ca. 37000 cm^{-1} und 21000 cm^{-1} fallen mit U(IV)-Banden zusammen.

Bandenzuordnung	Rubidiumverbindung	Cäsiumverbindung
$^3\text{P}_2$	24 691 23 529	24 691 24 096
$^1\text{I}_6$	21 739 21 277 20 000	21 739 21 277 (S) 20 000 (S)
$^3\text{P}_1$	18 018	17 857 17 241
$^1\text{G}_4$	16 529 15 748	15 748
$^1\text{D}_2$	15 152 (S)	15 152
$^3\text{P}_0$	14 493	14 493
$^3\text{H}_6$	12 821 (S) 11 561	12 738 (S) 12 048
$^3\text{F}_3$ und $^3\text{F}_4$	10 309 (S) 9 662 9 091 (S) 8 547	9 709 9 174 8 475
$^3\text{H}_5$	7 722 7 117 6 410 5 814	7 813 7 042 6 536 6 329 6 154 (S) 5 587
$^3\text{F}_2$	5 141 4 651 4 237 (S)	5 128 4 673

S = Schulter

Tab. 2. Bandenlage (cm^{-1}) in den Verbindungen $\text{Me}_3\text{UO}_2\text{F}_{4,5}$ sowie Bandenzuordnung.

Von beiden Verbindungen wurden weiterhin im Bereich von 250–4000 cm^{-1} mit der KBr-Technik IR-

Spektren angefertigt. Die beobachteten Schwingungsfrequenzen sind in Tab. 3 angegeben. Es treten jeweils

	I	II	III
Rb-Verbindung	850	720	365
Cs-Verbindung	855	720	365

Tab. 3. Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) in den Verbindungen $\text{Me}_3\text{UO}_2\text{F}_{4,5}$.

zwei starke Banden bei ca. 850 und 365 cm^{-1} sowie eine mittelstarke bei 720 cm^{-1} auf. Diese drei Frequenzen I, II und III liegen innerhalb der Fehlermöglichkeiten bei den gleichen Wellenzahlen wie $\nu_3(\text{A}_2'')$, $\nu_5(\text{E}_1')$ und $\nu_4(\text{A}_2'')$ in $\text{K}_3\text{UO}_2\text{F}_5$ und müssen demnach den Schwingungen der $\text{UO}_2\text{F}_5^{3\oplus}$ -Gruppe zugeordnet werden¹.

Aus den Ergebnissen der optischen Untersuchungen ist danach abzulesen, daß beide Oxidfluoride $\text{UO}_2\text{F}_5^{3\oplus}$ -Gruppen mit 6-wertigem Uran und daneben 4-wertiges Uran enthalten. Bei einer mittleren Oxydationsstufe des Urans von +5,50 ist die gleichzeitige Gegenwart von U(IV) und U(VI) nur dann möglich, wenn beide im Verhältnis 1 : 3 vorliegen; die Verbindungen sind danach als $\text{Me}_{12}\text{U}^{\text{IV}}\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_8\text{F}_{18}$ zu formulieren.

Beide Verbindungen zeigen einen temperaturabhängigen Paramagnetismus, der nicht das Curie-Weißsche Gesetz befolgt. Die für den Diamagnetismus korrigierten und auf 1 Mol $\text{Me}_{12}\text{U}_4\text{O}_8\text{F}_{18}$ berechneten χ_{Mol} -Werte sind in Abb. 2 im $1/\chi$ -T-Diagramm wiedergegeben. Die Meßergebnisse sollen gemeinsam mit den Eigenschaften weiterer U(IV)-haltiger quarternärer Oxidfluoride getrennt besprochen werden.

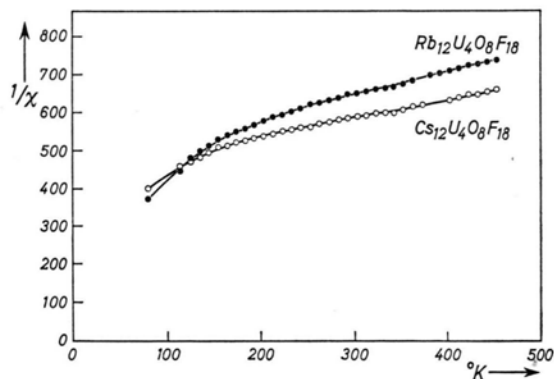


Abb. 2. $1/\chi$ -T-Diagramme von $\text{Rb}_{12}\text{U}_4\text{O}_8\text{F}_{18}$ und $\text{Cs}_{12}\text{U}_4\text{O}_8\text{F}_{18}$.

Der Deutschen Forschungsgeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

¹ NGUYEN QUY DAO, Bull. Soc. chim. France **10**, 3976 [1968].