

# Formiatokupfer(II)-Komplexe mit manchen Stickstoff(II)-Liganden, ihre Darstellung und Eigenschaften. I. Darstellung und Eigenschaften zweier Modifikationen des Diammin-bis(formiato)kupfer(II)-Komplexes

D. HYKŠOVÁ, H. LANGFELDEROVÁ und J. GAŽO

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

Eingegangen am 13. November 1975

*Gewidmet Herrn Prof. RNDr. PhMr. S. Škramovský, DrSc., zu seinem  
75. Geburtstag*

Die Arbeit beschreibt die synthetischen Verfahren, nach denen zwei Modifikationen — die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Form — von  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NH}_3)_2$  dargestellt wurden. Zum Identifizieren der Produkte wurden ihre Pulverdiffraktogramme und ultraroten Spektren untersucht. Obwohl die Strukturunterschiede zwischen den erhaltenen Modifikationen auf Grund der Resultate der angewendeten Methoden verhältnismäßig gering sind, beeinflussen sie deutlich den Verlauf der heterogenen Reaktionen der untersuchten Komplexe mit gasförmigem Ammoniak.

The paper presents synthetic processes for the preparation of the complex  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NH}_3)_2$  in two modifications denoted as  $\alpha$ - and  $\beta$ -forms. Powder diffractograms and infrared spectra were used for the identification of the products. Though according to the results obtained by the said methods, the structure differences between the prepared modifications are comparatively small, they distinctly influence the course of heterogeneous reactions of the studied complexes with gaseous ammonia.

В работе приведены пути синтеза двух модификаций  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NH}_3)_2$ , которые обозначены как  $\alpha$  и  $\beta$ . Для идентификации продуктов были использованы порошковые рентгенограммы и ИК спектры. Хотя структурные различия между приготовленными модификациями относительно невелики, они заметно сказываются на протекании гетерогенных реакций указанных комплексов с газообразным аммиаком.

Im Zusammenhang mit dem Studium der Auswirkungen der Verzerrungsisomerie [1] bei Cu(II)-Komplexen sind Carboxylatokupfer(II)-Komplexe auch schon deshalb interessant, weil außer der asymmetrischen Elektronenhülle  $d^9$  des zentralen Atoms auch die Bindungsmöglichkeiten des Anions der Carboxylgruppe die Form des entstandenen Polyeders deutlich beeinflussen [8—11]. Aus der Literatur ist die Existenz einer ganzen Reihe von Modifikationen der Carboxylatokupfer(II)-Komplexe bekannt, z. B. die Modifikationen des wasserfreien Kupfer(II)-salicylats bzw. -Benzoans [2] des Oxalatodiamminkupfer(II)-Komplexes [3—7], des wasserfreien Kupfer(II)-formiats [8] u. a. m.

Formiatokupfer(II)-Komplexe mit Ammoniak und anderen Stickstoff(II)-Liganden waren schon in älteren Arbeiten Gegenstand des Interesses. In Arbeit [12] wird die Bildung zweier Modifikationen — einer grünen und einer blauen — von  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NH}_3)_2$  in Abhängigkeit von der Darstellungsmethode beschrieben. (Wie im weiteren gezeigt wird, enthält der grüne Komplex bereits weniger  $\text{NH}_3$ , als der Zusammensetzung von  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NH}_3)_2$  entsprechen würde.) In der vorliegenden Arbeit richteten wir unsere Aufmerksamkeit auf die Darstellung von Modifikationen von  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NH}_3)_2$  aus  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  unter Anwendung verschiedener experimenteller Verfahren. Gleichzeitig versuchten wir festzustellen, ob sich die Unterschiede in der Struktur der dargestellten Modifikationen auch in einer unterschiedlichen chemischen Reaktivität dieser Modifikationen bemerkbar machen.

## Experimenteller Teil

### *Chemikalien*

Basisches Kupfer(II)-Carbonat,  $\text{HCOOH}$  p. a.,  $\text{NH}_3$  p. a.,  $\text{NH}_3(\text{aq})$ ; alles tschechoslowakische Erzeugnisse.

### *Analytische Verfahren*

Für die Analyse der dargestellten Komplexe wurden folgende Verfahren angewandt: das Kupfer wurde komplexometrisch bestimmt und zur Bestimmung von C, N und H wurde die semimikroelementare Analyse benutzt.

### *Apparatur*

Die Pulverdiffraktogramme der Proben wurden mit einem Goniometer GON 03 (tschechoslowakisches Erzeugnis), mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung und Ni-Filter erstellt. Die ultraroten Spektren im Gebiet von  $200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  wurden mit einem Perkin—Elmer 225 Spektral-Photometer in Nujol-Suspension, und im Gebiet von  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  mit dem Apparat UR-20 (Zeiss, Jena) ebenfalls in Nujol und auch in KBr-Tabletten gemessen. Die thermische Zersetzung der Komplexe wurde auf einem Derivatographen des Typs OD-102 (MOM, Budapest) verfolgt. Verwendet wurden Platintiegel und Pt, Pt—Rh Thermolemente. Meßbedingungen: Einwaage 100 mg, Empfindlichkeit bei DTA 1/3, DTG 1/10, TG 100 mg, Geschwindigkeit des Temperaturanstieges  $3^\circ\text{C min}^{-1}$ . Die Messungen wurden in Luft- und Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

## Ergebnisse und Diskussion

### *Darstellung und Identifizierung der Modifikationen des Bis(formiato)diamminkupfer(II)-Komplexes*

Als Ausgangsverbindung bei der Darstellung beider Modifikationen von  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NH}_3)_2$  diente der Komplex  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , der nach [8] bereitet wurde. Wohl findet man die Darstellung von  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NH}_3)_2$  in der Literatur bereits beschrieben [3, 12], doch zeigte es sich, daß diese Verfahren schwer reproduzierbar sind und keine Komplexe wohldefinierter Zusammensetzung erge-

Tabelle 1

Analytische Zusammensetzung der dargestellten Präparate  
 $\alpha$ - und  $\beta$ -Cu(HCOO)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (M 187,62)

Komplex	% Cu	% N	% C	% H
$\alpha$ , gefunden	33,87	14,61	12,80	4,35
$\beta$ , gefunden	33,96	14,46	12,94	4,22
berechnet	33,90	14,94	12,60	4,30

ben. Wir verwendeten bei unserer Darstellung zwei Verfahren: ein Mal wurde Cu(HCOO)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aus der Lösung gewonnen, das zweite Mal mittels heterogener Reaktion.

Bei der ersten Darstellungsweise wurde Cu(HCOO)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (9 g) in 50 ml einer konzentrierten wäßrigen Lösung von NH<sub>3</sub> aufgelöst. Die gewonnene dunkelblaue Lösung wurde über Wasserbad abgedampft und zum Kristallisieren gebracht. Das ausgeschiedene blaue kristalline Produkt wurde gründlich mit Methanol gewaschen und getrocknet. Das so gewonnene Produkt wurde als  $\alpha$ -Cu(HCOO)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bezeichnet. Die analytische Zusammensetzung ist in Tabelle 1 erhalten, das Pulverdiffraktogramm aus Abb. 1 zu ersehen.

Bei der zweiten Darstellungsmethode ließen wir auf festes Cu(HCOO)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O flüssigen Ammoniak im Überfluß einwirken. Die Reaktion verläuft sehr stürmisch, die Farbe des Präparates geht sofort in Sattblau bis Violett über. Die Reaktionsmasse muß intensiv gerührt werden, bis sie ganz erstarrt. Die Probe wurde im Luftbad (50—70°C), in trockenem, gasförmigem Ammoniakstrom getrocknet. Wie die derivatographische Untersuchung zeigte, hat der dargestellte Komplex die Zusammensetzung Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(HCOO)<sub>2</sub>. Bei einer Temperatur von 70°C wurde dieser Komplex im Trockner 2—3 Stunden der Zersetzung ausgesetzt. Das ursprünglich blau-violette Produkt ging in einen hellblaugefärbten pulverförmigen Stoff der Zusammensetzung Cu(HCOO)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> über und wurde als die  $\beta$ -Modifikation bezeichnet. Die Analysenwerte sind aus Tabelle 1 zu ersehen, das Pulverdiffraktogramm wird in Abb. 1 gezeigt. Bei längerem Erhitzen, oder sobald die Temperatur 90°C überstieg, wurde ein grünes Produkt mit dem Verhältnis von Cu:NH<sub>3</sub>  $\approx$  1:1,5 gewonnen.

Wie aus den Diffraktogrammen (Abb. 1) ersichtlich ist, zeigen sich die Unterschiede zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cu(HCOO)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> einerseits in der Anzahl der Pike (Diffraktionswinkel von 12,5 und 13,5°) und andererseits auch in der Intensität der

Diffractionen, die für beide Modifikationen gemeinsam sind, insbesondere bei den Winkeln  $2\theta = 15,9, 18,2, 19,7^\circ$  und im Gebiet von  $22\text{--}25^\circ$ . Um festzustellen inwieweit die Aufbereitung der Probe vor den Aufnahmen den Charakter der Diffraktogramme beeinflusst, zermahlten wir beide Modifikationen in einer Vibrationsmühle und beobachteten die Änderungen der Intensität der Diffraktionsmaxima. Während das intensive Mahlen bei  $\beta\text{-Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NH}_3)_2$  keine Veränderun-

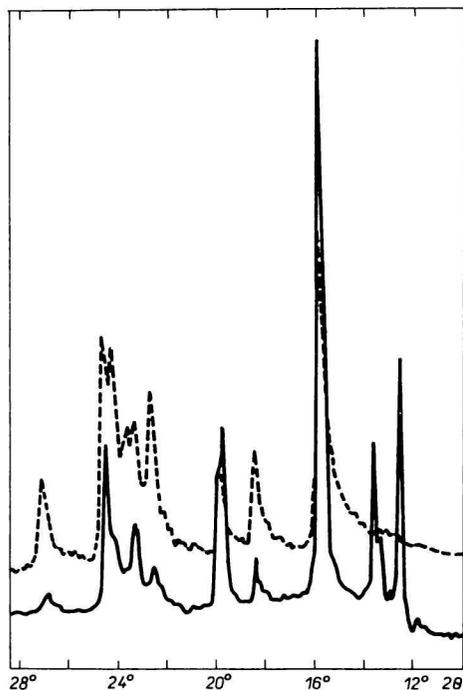


Abb. 1. Pulverdiffraktogramme.  
 $\alpha\text{-Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NH}_3)_2$  (—);  
 $\beta\text{-Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NH}_3)_2$  (---).

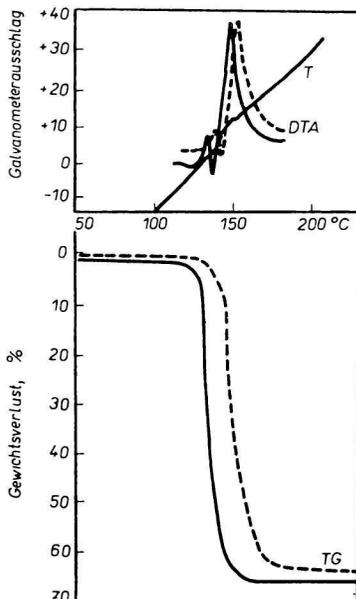


Abb. 2. Verlauf der DTA- und TG-Kurven.  
 $\alpha\text{-Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NH}_3)_2$  (—);  
 $\beta\text{-Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NH}_3)_2$  (---) in Luftatmosphäre.

gen hervorruft, zeigen sich bei der  $\alpha$ -Modifikation beträchtliche Veränderungen. Am stärksten ändert sich die Intensität der Diffraktionsmaxima bei  $2\theta = 15,9$  und  $24,4^\circ$  und zwar in der Weise, daß sie bei dem ersten sinkt, während sie beim zweiten steigt. Die Diffraktionsmaxima bei den Winkeln  $2\theta = 12,5$  und  $13,5^\circ$  auf dem Diffraktogramm für das  $\alpha$ -Isomer bleiben erhalten, wobei ihre Intensität anwächst. Änderungen der relativen Intensitäten der Diffraktionsmaxima wurden nach Mahlen und Zerreiben auch bei den Isomeren von  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_2$  beobachtet [13].

Die Wellenzahlen der Absorptionsbanden in den ultraroten Spektren beider

Tabelle 2

Wellenzahlwerte der Absorptionsbanden beobachtet in den ultraroten Spektren von  $\alpha$ - (*I*) und  $\beta$ -Cu(HCOO)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (*II*), Cu(HCOO)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (*III*) und Cu(HCOO)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (*IV*) in cm<sup>-1</sup>

Zuordnung der Bande	<i>I</i>		<i>II</i>		<i>III</i>	<i>IV</i>
	Nujol	KBr	Nujol	KBr	Nujol	Nujol
$\tilde{\nu}(\text{N—H})$	3342	3345	3340	3345	3318	3315
	3275	3275 sh	3320	3320 sh	3280	3238–3260
	3220 sh	3220 sh	3275	3275	3240	
	3185	3185	3230 sh	3230 sh	3165	3160
$\tilde{\nu}(\text{C—H})$		2950		2950		
		2910		2910		
		2830		2830		
$\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{C—O})$	1680	1675	1680	1680	1680–1665	1665
	1670	1665	1660	1670		
$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	1600	1590–1610	1600 sh	1600	1585	1585
	1580		1580 sh	1560 sh		
	1520 sh		1555 sh	1545 sh		
			1540 sh			
$\tilde{\nu}_s(\text{C—O})$	1380	1380	1380	1380	1370	1355
	1368	1368	1365	1365	1350	
$\delta_{\text{as}}(\text{O—C—O})$	1340	1340	1340	1340	1340	
	1325	1330	1330	1330	1329	1330
$\delta_s(\text{NH}_3)$	1270	1270	1270	1270	1265	1265
					1235	1235
$\pi(\text{COO})$	1040		1035			
			1050			
			1090			
			1120 sh			
$\delta(\text{O—C—O})$	795	795	780	795	795	795
	740	740	745	740	752	752
$\delta(\text{NH}_3)$	725 sh	690	690	690		
	690					
	610		620			
$\tilde{\nu}(\text{Cu—N})$	460	485	460	485	460	457
	430 sh		432 sh			

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Zuordnung der Bande	I		II		III	IV
	Nujol	KBr	Nujol	KBr	Nujol	Nujol
$\bar{\nu}(\text{Cu—O})$	335 285		337 289			
$\delta(\text{N—Cu—N})$	245		245			

sh — Schulter.

Modifikationen sind in Tabelle 2 enthalten. Der Vergleich der einzelnen Datenkolonnen in Tabelle 2 zeigt, daß im Vorbereitungsprozeß der Proben zum Messen in KBr-Tabletten (Pressen) Änderungen in der Lage einiger Absorptionsbanden beider Modifikationen auftreten. Die einzelnen Absorptionsbanden wurden auf Grund von Literaturangaben über die IR-Spektren des Formiat-Ions [14, 15], des Komplexes  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [16] und des Ammoniaks, bzw. dessen Komplexe zugeordnet [17, 18]. Die Symmetrie des Formiat-Ions selbst ist niedrig ( $C_{2v}$ ), daher zeigen sich die Strukturunterschiede der einzelnen Formiate in den IR-Spektren nur schwach. Im allgemeinen werden zwei Haupttypen in den Unterschieden beobachtet [15]:

a) unterschiedliches Aufspalten der Banden, besonders durch Effekte der Kristallstruktur als Ganzes bewirkt;

b) Verschiebungen in den Valenzvibrationen der C—O-Gruppe.

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, unterscheiden sich die Vibrationen von  $\text{HCOO}^-$  in den einzelnen Modifikationen sowohl durch ihre Lage, als auch durch den Grad ihrer Aufspaltung. Sehr markant sind die Unterschiede der Lage und der Aufspaltung bei der Bindung  $\bar{\nu}_{\text{as}}(\text{C—O})$ , die laut Literaturangaben gegenüber Strukturveränderungen der Formiate am empfindlichsten ist [14, 15]. Ein verhältnismäßig großer Unterschied ( $15 \text{ cm}^{-1}$ ) zeigte sich auch in der symmetrischen Deformations-Vibration der Gruppe O—C—O, wenn das Spektrum in Nujol-Suspension gemessen wurde. Bedeutende Unterschiede wurden auch in der Spaltung der „out-of-plane“-Vibrationen der COO-Gruppe beobachtet, die beim  $\alpha$ -Isomer ungespalten ist, während sie bei der  $\beta$ -Form in 3 Banden gespalten erscheint; eine von diesen Banden weist eine weitere Schulter auf. Die asymmetrische Valenzvibration  $\bar{\nu}(\text{Cu—O})$  unterscheidet sich bei den beiden Isomeren um einen geringen, jedoch reproduzierbaren Wert.

Die Wellenzahlen der Grundvibrationen des Ammoniaks in  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NH}_3)_2$  unterscheiden sich sowohl in der Lage einiger Banden, als auch in ihrer Aufspaltung. Andererseits sind die Wellenzahlwerte für  $\bar{\nu}(\text{Cu—N})$ , bzw.  $\delta(\text{N—Cu—N})$  praktisch identisch (die Wellenzahl der Schulter der Vibration

$\tilde{\nu}(\text{Cu—N})$  unterscheidet sich um  $2 \text{ cm}^{-1}$ ). Diese Tatsache kann entweder dadurch erklärt werden, daß [19] die Unterschiede in den Bindungslängen Cu—N der Größenordnung bis  $1 \mu\text{m}$  nicht in der gewünschten Korrelation mit der Wellenzahl der Bande  $\tilde{\nu}(\text{Cu—N})$  sind und weiter, daß mit der gänzlichen Änderung der Stereochemie von Cu(II) die Länge der Bindung Cu—N und die Wellenzahl der Vibration  $\tilde{\nu}(\text{Cu—N})$  in der linearen Gruppe  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$  (II) praktisch keine Änderung erfahren. Man kann jedoch auch annehmen, daß — analog wie dies bei anderen Verzerrungsisomeren des Typs  $\text{CuA}_2\text{X}_2$  mit *trans*-Anordnung der Liganden der Fall ist, die Bindungslängen von Cu—N in beiden Isomeren einander sehr nahe sind.

Die markante Gliederung der Absorptionsbande  $\tilde{\nu}(\text{N—H})$  im Gebiet von  $3150\text{—}3350 \text{ cm}^{-1}$  (4 Banden beim  $\alpha$ -Isomer, 5 Banden bei der  $\beta$ -Modifikation) kann einerseits der Bildung von Wasserstoffbrücken und andererseits auch der Wirkung des Korrelationsfeldes zugeschrieben werden.

Die Unterschiede in den ultraroten Spektren beider Modifikationen von  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NH}_3)_2$  weisen darauf hin, daß zwischen den beiden Verbindungen deutliche Strukturunterschiede bestehen.

Bei der Wertung der experimentellen Ergebnisse, die das Studium der Modifikationen von  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NH}_3)_2$  mittels der genannten Methoden ergab, stellt sich die Frage, ob sich die Strukturunterschiede zwischen den beiden Isomeren auch in einer unterschiedlichen Reaktivität kundtun.

Wir versuchten daher festzustellen, ob sich  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NH}_3)_2$  in manchen chemischen Reaktionen unterschiedlich verhalten werden; konkret untersuchten wir ihre thermische Zersetzung und ihre Reaktionen mit gasförmigem Ammoniak.

Die thermische Zersetzung von  $\alpha$ - $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NH}_3)_2$  in Luftatmosphäre setzt bei einer Temperatur von  $130^\circ\text{C}$  ein, wobei in der ersten Stufe 60% der ursprünglichen Einwaage entweicht (Abb. 2) und die Zersetzung dann langsamer fortschreitet bis der endgültige Verlust von 66—67% erreicht wird. Der Zersetzungsprozeß ist sehr schnell und — wie die DTA-Kurve zeigt — verlaufen dabei drei unmittelbar nacheinanderfolgende Reaktionen. Die Temperaturen der einzelnen Maxima sind  $130$ ,  $137$  und  $157^\circ\text{C}$ .  $\beta$ - $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NH}_3)_2$  — zum Unterschied von der  $\alpha$ -Modifikation wird in 2 Stufen zersetzt. In der ersten Etappe entweicht 7% der ursprünglichen Einwaage, was der Bildung des „grünen“ Komplexes entspricht, in diesem Fall  $1,6 \text{ Mol NH}_3$  auf  $1 \text{ Mol}$  des Komplexes enthaltend (berechnet nach der TG-Kurve). Eine schnelle Zersetzung setzt bei der Temperatur von  $137^\circ\text{C}$  ein. Die DTA-Kurve hat in diesem Temperaturgebiet den gleichen Verlauf wie bei der  $\alpha$ -Modifikation (Abb. 2), doch die Temperaturen der Gipfel der entsprechenden Abweichungen der DTA-Kurve sind zu den höheren Werten hin verschoben:  $142$ ,  $145$  und  $162^\circ\text{C}$ . Der gesamte Gewichtsverlust bei  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NH}_3)_2$  entspricht der Zersetzung zu elementarem Kupfer (theore-

tischer Verlust 66,1%; praktischer Verlust 66—67%). Die Analyse des festen Zersetzungsproduktes ergab für die  $\alpha$ -Modifikation 98,14% Cu, für die  $\beta$ -Form 98,17% Cu, wobei beide Präparate Spuren von C, N und H enthalten. Die thermische Zersetzung der Modifikationen von  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NH}_3)_2$  kann also summarisch durch folgende Beziehung ausgedrückt werden



wobei die Abspaltung eines Teiles von  $\text{NH}_3$  von  $\beta$ - $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NH}_3)_2$  allmählich erfolgt. Wird die thermische Zersetzung in Stickstoffatmosphäre realisiert, sind die Unterschiede in dem Verlauf der DTA-Kurve markanter (Abb. 3).

Bei der Zersetzung des  $\alpha$ -Isomers zeigt die DTA-Kurve zwei knapp aufeinanderfolgende Abweichungen mit den Maximatemperaturen von 138 bzw. 150°C,

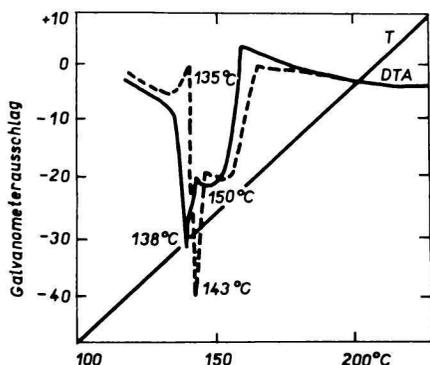


Abb. 3. Verlauf der DTA-Kurve für  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NH}_3)_2$  in Stickstoffatmosphäre.  $\alpha$ - $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NH}_3)_2$  (—);  $\beta$ - $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NH}_3)_2$  (---).

entsprechend den endothermischen Zersetzungsreaktionen. Die DTA-Kurve von  $\beta$ - $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NH}_3)_2$  weist außer den zwei endothermischen Abweichungen (Temperaturen der Maxima bei 143 und 158°C) in der gleichen Form wie beim  $\alpha$ -Isomer, noch eine weniger ausgebildete endothermische Abweichung auf, die dem Entweichen der ersten Teile von  $\text{NH}_3$ , d. h. der Bildung des „grünen“ Komplexes entspricht.

Auf Grund des Verlaufes der TG-Kurve kann konstatiert werden, daß die Zersetzung so wie in Luftatmosphäre, sehr schnell vor sich geht, wobei Cu als festes Reaktionsprodukt gebildet wird.

Die Reaktion zwischen den Modifikationen von  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NH}_3)_2$  und gasförmigem Ammoniak wurde bei Laboratoriumstemperatur in der Weise durchgeführt, daß in einen kleinen, geschlossenen Raum, in dem sich eine fein zerriebene Probe der untersuchten Komplexe befand, getrocknetes gasförmiges  $\text{NH}_3$  geführt wurde. Der Reaktionsverlauf wurde mittels Wägen beobachtet, die Endprodukte wurden auf den Gehalt von Cu(II) analysiert. Unter den gegebenen

Bedingungen reagieren die zwei Modifikationen mit gasförmigem Ammoniak verschieden. Die Reaktion von  $\alpha$ -Cu(HCOO)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit gasförmigem Ammoniak ergibt in 30 Minuten Cu(HCOO)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (theoretischer Gehalt an Cu 31%, praktischer 30%); bei längerer Einwirkung von NH<sub>3</sub> steigt sein Gehalt im Komplex nur langsam und die Zusammensetzung von Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(HCOO)<sub>2</sub> wird erst nach 6stündiger Dauer der Reaktion erreicht.

Bei Einwirkung von NH<sub>3(g)</sub> auf  $\beta$ -Cu(HCOO)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (unter den gleichen Bedingungen wie im vorherigen Fall) entsteht Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(HCOO)<sub>2</sub> (theoretischer Gehalt an Cu 28,67%, praktischer 28,4%) schon während der ersten 30 Minuten der Reaktion. Die ultraroten Spektren von Cu(HCOO)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und Cu(HCOO)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> zeigen, daß in den bereiteten Komplexen alle Ammoniakmoleküle zum zentralen Atom koordiniert sind (da im Spektrum die Bande von nichtkoordiniertem NH<sub>3</sub> fehlt); gleichzeitig kann aus Tabelle 2 ersehen werden, daß — verglichen mit den Ausgangsverbindungen — gewisse Veränderungen auch in der Koordination des Formiat-Ions zum zentralen Atom stattgefunden haben.

Aus den Ergebnissen geht klar hervor, daß Cu(HCOO)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> sich durch seine Struktur deutlich von Cu(HCOO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O unterscheidet. Zu dieser Schlußfolgerung kann man auch auf Grund des Verhaltens beider Verbindungen bei Erhitzen gelangen. Während bei der thermischen Zersetzung von Cu(HCOO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O nach Entfernung des Wassers das wasserfreie Kupfer(II)-formiat gebildet wird — er wird bei 100°C gebildet und ist bei den Bedingungen des Experiments bis zu 175°C beständig — entweichen aus Cu(HCOO)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> bis zur Temperatur von 100°C nur 2 Mol NH<sub>3</sub>. Der so gebildete Komplex Cu(HCOO)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ist nur in einem engen Temperaturintervall beständig und bei der Temperatur von 125°C setzt eine schnelle Destruktion ein, ohne daß sich Cu(HCOO)<sub>2</sub> als Reaktionszwischenprodukt bildet. Bei der thermischen Zersetzung von Cu(HCOO)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> entsteht gleicherweise ein einziges Zwischenprodukt, Cu(HCOO)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Auf Grund der angeführten experimentellen Ergebnisse kann konstatiert werden, daß die dargestellten Modifikationen des Bis(formiato)diamminkupfer(II)-Komplexes außer den Unterschieden, die in ihren Pulverdiffraktogrammen und ultraroten Spektren festgestellt wurden, auch einen unterschiedlichen Verlauf der thermischen Zersetzung aufweisen, sowie ihre Reaktion mit gasförmigem Ammoniak verschieden verläuft.

Wir möchten noch bemerken, daß die Literaturangabe [12], wonach eine der Modifikationen von Cu(HCOO)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> grün ist, nicht richtig ist. Wie wir im vorliegenden Text zeigten, hat der grüne Komplex einen niedrigeren Gehalt an NH<sub>3</sub>, als es der Zusammensetzung von Cu(HCOO)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> entspricht.

## Literatur

1. Gažo, J., *Pure Appl. Chem.* **38**, 279 (1974).
2. Inue, M., Kishita, M. und Kuto, M., *Inorg. Chem.* **3**, 239 (1964).
3. Tomlinson, A. A. G. und Hathaway, B. J., *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 2578.
4. Garaj, J., *Chem. Commun.* **1968**, 904.
5. Garaj, J., Langfelderová, H., Lundgren, G. und Gažo, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **37**, 3181 (1972).
6. Langfelderová, H., Garaj, J. und Gažo, J., *Chem. Zvesti* **28**, 173 (1974).
7. Melník, M., Langfelderová, H., Garaj, J. und Gažo, J., *Inorg. Chim. Acta* **7**, 669 (1973).
8. Martin, R. L. und Waterman, H., *J. Chem. Soc. (A)* **1959**, 1359.
9. Kiriyaama, R., Ibamoto, H. und Matsuo, K., *Acta Crystallogr.* **7**, 482 (1954).
10. Bukowska-Strzyzewska, M., *Acta Crystallogr.* **19**, 357 (1965).
11. Barclay, G. A. und Kennard, C. H. L., *J. Chem. Soc.* **1961**, 3289.
12. King, H. J. S., *J. Chem. Soc.* **1930**, 2307.
13. Langfelderová, H., Kabešová, M., Garaj, J. und Gažo, J., *Chem. Zvesti* **22**, 42 (1968).
14. Stoh, K. und Bernstein, H. J., *Can. J. Chem.* **34**, 170 (1956).
15. Donaldson, J. D., Knifton, J. F. und Ross, S. D., *Spectrochim. Acta* **20**, 847 (1969).
16. Krishnan, R. S. und Ramanujam, P. S., *Spectrochim. Acta* **28 (A)**, 2227 (1972).
17. Nakamoto, K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, p. 200. Wiley, New York, 1963.
18. Hathaway, B. J. und Tomlinson, A. A. G., *Coord. Chem. Rev.* **5**, 1 (1970).
19. Tomlinson, A. A. G. und Hathaway, B. J., *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 2578.

Übersetzt von T. Guttmannová