

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER SELTENEREN ELEMENTE LXX.*
ÜBER DIE MISCHKRYSTALLE
DES KUPFER(II)-FORMIATS MIT BERYLLIUMFORMIAT

F. PETRŮ und E. KÁLALOVÁ

*Institut für anorganische Chemie,
Technische Hochschule für Chemie, Prag 6*

Eingegangen am 7. Januar 1971

Prof. Dr. S. Škramovský zum 70. Geburtstag gewidmet.

Diese Mitteilung schließt an die vorangehende Mitteilung an, die sich mit der Bildung von Mischkristallen des Kupfer(II)-formiat mit Formiaten der zur II. Gruppe gehörenden Metalle beschäftigt^{1,2}. Beryllium unterscheidet sich von den übrigen Gliedern der Gruppe in verschiedener Hinsicht, beispielsweise durch die Größe des Ionenhalbmessers, und es wurde ihm in diesem Zusammenhang eine selbständige Untersuchung zugeordnet, die in der Hauptsache vom experimentellen Gesichtspunkt und vom Gesichtspunkt der in der anorganischen Chemie herrschenden Systematik aus geführt wurde.

EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Substanzen und Methoden

Kupfer(II)-formiat, $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, wurde durch Kristallisation aus einer Kupfer(II)-oxidlösung in 50%iger Ameisensäure und durch Umkristallisieren aus einer 2%igen Lösung der gleichen Säure gewonnen.

Berylliumformiat. Versuche, Berylliumformiat aus Berylliumoxid herzustellen, führen auf Grund von Literaturangaben³ zu amorphen Präparaten von unbestimmter Zusammensetzung. Als Ausgangssubstanz wird jedoch basisches Berylliumcarbonat oder Oxidoacetat empfohlen. In unseren Versuchen wurde anfangs vom Berylliumhydroxid ausgegangen, aus dem durch Extraktion mit 85%iger Ameisensäure im Soxhlet-Apparat eine Lösung gewonnen wurde, die durch Verdampfen zur Kristallisation gebracht wurde. Die Analyse des gewonnenen Präparats deutet auf die Gegenwart des normalen Salzes hin. Berechnet für $\text{Be}(\text{HCO}_2)_2$: 9,09% Be, 24,25% C, 2,03% H; gefunden: 9,19% Be, 24,06% C, 2,32% H. Zu Vergleichszwecken wiederholten wir auch die Herstellung auf Grund des Verfahrens von Besson und Hardt⁴, die vom Berylliumoxidoacetat ausgingen, wo auf dessen Lösung in Chloroform bei mäßiger Temperatur wasserfreie Ameisensäure im Überschuß einwirkt. Das auf beide Arten hergestellte Berylliumsalz gab übereinstimmende Debyeogramme, in der Siedehitze löste es sich gut im Wasser ohne Ausscheidung von Hydrolyseprodukten. Die Präparate der Mischkristalle wurden mikroskopisch und röntgenographisch mittels der Debye-Scherrerschen Methode sowie mit der gravimetrischen Thermoanalyse untersucht.

Kohlenstoff und Wasserstoff wurden in den Präparaten mittels organischer Elementaranalyse, Kupfer wurde elektrolytisch bestimmt. Der Ameisensäuregesamtgehalt wurde nach Ionenaustausch an einem Kationenaustauscher in H^+ -Form ermittelt. Zur Berylliumbestimmung diente ein gravimetrisches oder kolorimetrisches Verfahren. Da sich die komplexometrische Beryllium-

* LXIX. Mitteilung: Z. Chem., im Druck.

bestimmung mit Beryllon II als Indikator nach⁶ nicht bewährte, wurde dieses Reagens zur kolorimetrischen Bestimmung nach⁷ herangezogen. Als geeignet erwies sich folgender Vorgang: Aus der Stammlösung von 0,1 g Berylliumformiat in 100 ml 3%iger NaOH-Lösung wurden solche Volumina abpipettiert, daß nach Auffüllen mit 3%iger NaOH-Lösung auf 100 ml eine Konzentrationskala in Grenzen von 0,05–0,5 mg Be/100 ml gewonnen wurde. Nach Zugabe von 5 ml 10⁻⁴%iger wäßriger BeryllonII-Lösung wurde unter Verwendung eines Pulfrich-Photometers mit Orangefarbfiler kolorimetrisiert. Die Eichkurve wies bis zur Konzentration von 0,5 mg Be/100 ml einen linearen Verlauf auf. In den neben Beryllium auch Kupfer enthaltenden Proben wurde das Kupfer vorerst elektrolytisch ausgeschieden, die verbleibende saure Lösung wurde mit konzentrierter NaOH-Lösung bis zum Lösen des Berylliumhydroxids alkalisiert und nach Verdünnen mit 3%iger NaOH-Lösung wurde die kolorimetrische Bestimmung durchgeführt. Die mit Hilfe der Eichkurve gefundenen Werte schwankten in Grenzen von $\pm 0,5\%$.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei den Versuchen zur Herstellung von Kupfer(II)-Berylliumformiat-Mischkristallen wurden Gemische von Formiatlösungen beider Metalle in 50%iger Ameisensäure mit verschiedenem Komponentenausgangsverhältnis mittels einer Vakuum-Rotationsapparatur auf einem Wasserbad bei 45°C schnell eingedickt. Nach Ausscheiden des ersten, ungefähr 20 Gew. % der gelösten Salze entsprechenden Kristallanteils wurde das Verdampfen unterbrochen, worauf die ausgeschiedene feste Phase separiert und analysiert wurde.

Aus der folgenden Tabelle ist die Abhängigkeit der Kristallzusammensetzung vom Ionenbruch N_{Be} in der Lösung ($N_{Be} = [Be^{2+}]/([Be^{2+}] + [Cu^{2+}])$) offensichtlich:

N_{Be} in der Lösung	0,66	0,50	0,40	0,33	0,25
N_{Be} in den ausgeschiedenen Kristallen	Komponenten- gemisch	0,48	0,41	0,34	0,29

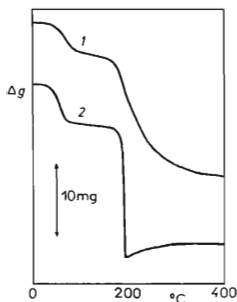


ABB. 1

GTA-Kurven der Mischkristalle

Kurve 1 Kristalle 1,08 Cu : 1 Be, Einwaage 35 mg, Abnahme bei 100°C 12,86%, Gesamtabnahme 62,36%; 2 Kristalle 2,4 Cu : 1 Be, Einwaage 35,8 mg, Abnahme bei 100°C 15,62%, Gesamtabnahme 61,26%.

Aus der Kupfer und Beryllium im Atomverhältnis 1 : 1 enthaltenden Lösung schieden sich Kristalle mit der Zusammensetzung 22,61% Cu, 2,97% Be, 16,46% C, 12,87% H₂O aus (Cu : Be = 1,08 : 1). Der Wassergehalt wurde aus dem GTA-Diagramm (Abb. 1) ermittelt. Die Analyse entspricht der empirischen Formel CuBe(HCO₂)₄·2 H₂O. Die Anzahl der Kristallwasser stimmt hier mit den Versuchsbedingungen überein, die Temperatur des Gemisches aus dem die Kristalle entstehen, entspricht dem Existenzbereich des Kupfer(II)-formiatdihydrats. Aus den Lösungen, die mit Bezug auf Beryllium (2 : 1) die doppelte Kupfermenge enthalten, wurden Kristalle mit der Zusammensetzung 26,55% Cu, 1,86% Be (2 : 1), bzw. 25,96% Cu, 2,04% Be (1,8 : 1) gewonnen. Die Untersuchung im polarisierten Licht unter dem Mikroskop und stereoskopischen Mikroskop gaben das Bild eines chemischen Individuums und nicht, wie erwartet wurde, das Bild individueller Kristalle zweier zugrunde liegender Salze. Diese Feststellung wurde auch röntgenographisch bestätigt (Abb. 2). Am Debyeogramm des mechanischen Gemisches macht sich mit mehreren charakteristischen starken Linien die Gegenwart von freiem Berylliumformiat deutlich geltend, während die Mischkristalle diese Diffraktionslinien nicht aufweisen und das Röntgenogramm im wesentlichen als Bild des dem Kupfer(II)-formiatdihydrat angehörenden Kristallgitters bestehen bleibt. Die Röntgenanalyse kann allerdings zur Identifizierung des Kristallcharakters nur bei Präparaten mit einem nicht unter 40 mol % liegenden Berylliumgehalt herangezogen werden. Diese Berylliumvertretung im Gemisch mit Kupfer(II)-formiatdihydrat entspricht 25,8 Gew. % Be(HCO₂)₂ und 2,3 Gew. % Be. Bei niedrigeren Konzentrationen äußert sich Berylliumformiat zufolge des geringen Absorptionsvermögens röntgenographisch nicht.

Durch mikroskopische und röntgenographische Analyse der aus der Lösung ausgeschiedenen Kristalle mit der Zusammensetzung Cu : Be = 1 : 2 wird die Gegenwart von freiem Berylliumformiat nachgewiesen. Der untersuchte Bereich entspricht also dem möglichen Entstehen von Kupfer(II)-Berylliummischformiaten mit einem Gehalt von 48–29 mol % Be. Die Bedingungen, bei denen sich beide Komponenten aus den Lösungen parallel ausscheiden, können schwerlich präzise erfaßt werden, da sich ihre Löslichkeiten zu stark von einander unterscheiden.

Im System von Kupfer(II)- und Berylliumformiat sind die Bedingungen für die Bildung von Substitutionsmischkristallen nicht geschaffen, der Unterschied im Halbmesser dieser Ionen mit dem Wert 51,4% ist allzugroß. Es handelt sich hier also um den ähnlichen Fall des Entstehens

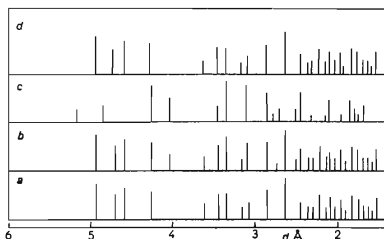


ABB. 2

Pulverröntgenogramme der Formiate: Cu(HCO₂)₂·2 H₂O (a) mechanische Gemische mit dem Verhältnis Cu : Be = 1 : 1 (b) Be(HCO₂)₂ (c) Mischkristalle mit dem Verhältnis Cu : Be = 1,08 : 1 (d).

anormaler Mischkristalle, wie er im System von Ammoniumchlorid mit den Chloriden der zweiwertigen Metalle, nämlich mit dem Dihydrat des Eisen(II)-, Kobalt(II)- und Kupfer(II)-chlorids, aber auch mit dem Monohydrat des Eisen(III)-chlorids, bei dem gleichfalls der Unterschied in den Größen der Ionenhalbmesser ca. 50% beträgt⁸, beobachtet wurde. In diesem Fall wird die Bildung von Mischkristallen zwischen chemisch und kristallographisch unterschiedlichen Substanzen beobachtet: NH_4Cl ist kubisch, die übrigen Chloride sind monoklin, nur NiCl_2 und CuCl_2 sind rhombisch. Die Ähnlichkeit zwischen ihnen zeigt sich jedoch in der Struktur. Ähnlichkeit oder ein Vielfaches zeigen die Parameter ihrer Gitter (Volumina, Ausmaße ihrer Elementarzellen). Es erfolgt Bildung individueller Schichten mit einer kleinen Zahl beigemischter Atome und bei ähnlichen Gitterparametern der Komponenten sieht das Kristall homogenartig aus. Es handelt sich hier um den Grenzfall eines Einphasen- und Zweiphasensystems. Im Innern einer dünnen Schicht oder an einer kleinen Stelle entspricht die chemische Zusammensetzung im Sinn der Stöchiometriegesetze einer monohomogenen Substanz. Die Gastkomponente kann etwas deformiert in das Grundgitter eingelegt sein. Diese Änderung kann, da sie klein ist, röntgenographisch jedoch nicht erfaßt werden. Beim Kupfer(II)-Berylliumformiat entspricht das monoklin geschichtete Kupfer(II)-salzgitter diesen Vorstellungen.

Abschließend sprechen wir Dipl.-Ing. H. Holečková, Mineralogisches Institut, Technische Hochschule für Chemie, Prag, für die leihweise Überlassung der Apparate und die Mithilfe beim Mikroskopieren, sowie den in der Abteilung für Elementaranalyse an der gleichen Hochschule Beschäftigten unseren Dank aus.

LITERATUR

1. Káralová E., Růžička V.: *Sborník Vysoké školy chemicko-technologické, Prag, Anorganická chemie a technologie*, B 9, 16 (1966).
2. Káralová E., Růžička V.: diese Zeitschrift 27, 424 (1962).
3. Besson J., Hardt H. D.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 277, 258 (1954).
4. Besson J., Hardt H. D.: *Compt. Rend.* 237, 1525 (1953); 238, 355 (1954).
5. Hardt H. D., Hendus H.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 270, 298 (1952).
6. Lurie Ju. Ju.: *Spravočnik po Anal. Chimii*. Goschimizdat, Moskau 1962.
7. Budanova L. M., Žukova M. A.: *Zavodskaja Lab.* 2, 15, 411 (1959).
8. Hüchel W.: *Structural Chemistry of Inorganic Compounds*, S. 713. Elsevier, Amsterdam—New York—London 1951.

Übersetzt von K. Grundfest.