

Verfeinerung der Kristallstruktur des monoklinen Dikupfer(II)-trihydroxi-nitrates $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$

H. Effenberger

Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien,
Dr.-Karl-Lueger Ring 1, A-1010 Wien, Österreich

Eingegangen am 1. März 1983

Structure refinement / Copper (II) / Nitrate / Monoclinic $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$

Abstract. The crystal structure of monoclinic $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ ($a = 5.605(4)$, $b = 6.087(4)$, $c = 6.929(4)$ Å, $\beta = 94^\circ 29(4)'$, $Z = 2$) has been refined. Crystals were synthesized under hydrothermal conditions. The space group was found to be $P2_1$ contrary to $P2_1/m$ given by previous investigators. The final R values are $R = 0.035$ and $R_w = 0.034$ for 660 reflections. The Cu atoms have a $[4+2]$ coordination. ∞ $[\text{Cu}_2(\text{O}_h)_3\text{O}]$ sheets are connected by hydrogen bonds to oxygen atoms of nitrate groups of adjacent sheets.

Einleitung

$\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ ist dimorph und kristallisiert einerseits in einer nur synthetisch bekannten monoklinen Form, andererseits in einer auch natürlich vorkommenden rhombischen Phase. Als Mineral Gerhardit wurde diese erstmals von Wells and Penfield (1885) beschrieben.

Eine kristallographische Bearbeitung des monoklinen $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ liegt von Nowacki and Scheidegger (1950) vor, einen Strukturvorschlag in Raumgruppe $P2_1/m$ gaben Nowacki und Scheidegger (1951 a, b, 1952). Da diese Autoren die Kristallstruktur aus Patterson- und Fourierprojektionen ohne der heute üblichen dreidimensionalen Strukturverfeinerung bestimmten, war nur eine prinzipielle Strukturaufklärung möglich. Für eine der beiden Wasserstoffbrückenbindungen war bei Beschreibung der Kristallstruktur in Raumgruppe $P2_1/m$ die Ausbildung von „bifurcated bonds“ anzunehmen. Somit wurde eine Strukturverfeinerung als wichtig erachtet.

Experimentelles und Strukturverfeinerung

Kristalle des monoklinen $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ wurden unter Hydrothermalbedingungen synthetisiert. Dazu wurde eine gesättigte wäßrige Lösung von

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit einigen Stücken eines dünnen Kupferblechs (~ 1 g) über 48 Stunden in einer „Teflonbombe“ mit $6,5 \cdot 10^3 \text{ mm}^3$ Volumen bei $\sim 80\%$ Füllungsgrad auf 220°C erhitzt (Sättigungsdampfdruck der Komponenten). Dabei bildeten sich plättchenförmige Kristalle von monoklinem $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$, die für eine Strukturverfeinerung geeignet waren. Ein ähnliches Verfahren zur Synthese dieser Phase wurde auch von Nowacki und Scheidegger (1950, 1951 a, b, 1952) angewandt. Eine ausführliche Zusammenstellung über Synthesen des monoklinen bzw. des rhombischen $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ findet sich bei Oswald (1961).

Eine Überprüfung der Gitterparameter bestätigte innerhalb der Fehlergrenzen die Werte von Oswald (1961), die auch für die hier vorliegenden Berechnungen übernommen wurden: $a = 5,605(4)$, $b = 6,087(4)$, $c = 6,929(4) \text{ \AA}$, $\beta = 94^\circ 29(4)'$ bei $2\{\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3\}$ pro Elementarzelle.

Der für die weiteren Arbeiten verwendete Kristall hatte eine Größe von $0,13 \times 0,14 \times 0,05 \text{ mm}^3$. Die Röntgenbeugungsintensitäten wurden auf einem automatischen Zweikreisdiffraktometer Stoe-Stadi-2 mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator) im ω -scan bis $\sin \vartheta/\lambda = 0,70 \text{ \AA}^{-1}$ bei Drehung um $[010]$ gesammelt. Die Absorption (linearer Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha) = 9 \text{ mm}^{-1}$) wurde gemäß der Kristallgestalt, die Lorentz- und Polarisierungseffekte in üblicher Weise berücksichtigt. Anschließend wurden die insgesamt 1397 gemessenen und korrigierten Reflexe ($\pm hk \pm l$) durch Mitteilung der symmetrieäquivalenten Reflexe in einen Datensatz von 693 Reflexen übergeführt, wovon 660 mit $F_0 > 6\sigma(F_0)$ als beobachtet klassifiziert und für die Strukturuntersuchung herangezogen wurden. Die Übereinstimmung der „Friedel-Paare“ entsprach dabei der Güte der Messung des gesamten Datensatzes, sodaß die absolute Atomanordnung der azentrischen Kristallstruktur im vermessenen Kristall nicht bestimmt werden konnte.

Die Streukurven neutraler Atome sowie $\Delta f'$ und $\Delta f''$ wurden den „International Tables for X-ray Crystallography“ (1974) entnommen. Als Ausgangswerte für die Strukturbestimmung dienten die von Nowacki und Scheidegger (1952) für die Raumgruppe $P2_1/m$ angegebenen Ortsparameter. Die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturparametern konvergierte bei $R \sim 0,15$, wobei das auf $4(f)$ liegende Sauerstoffatom $\text{O}(2)$ ein $B_{\text{equiv}} \sim 9 \text{ \AA}^2$ und eine sehr starke Anisotropie zeigte, die durch die Symmetrierniedrigung nach $P2_1$ erklärbar war. Dabei müssen die Atome $\text{O}(2)$ und $\text{O}_h(2)$ (beide auf Punktlage $4(f)$ in $P2_1/m$) in je zwei Punktlagen $2(a)$ in $P2_1$ – Atome $\text{O}(21)$ und $\text{O}(22)$ bzw. $\text{O}_h(21)$ und $\text{O}_h(22)$ – aufspalten. Zur Überprüfung wurde eine Differenzfouriersumme gerechnet. Die in dieser Summe tatsächlich gefundene Aufspaltung und die damit gewonnenen Ortsparameter wurden zugleich mit den anisotropen Temperaturparametern aller Atome nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) verfeinert. Eine abschließend gerechnete Differenzfouriersumme zeigte schwache Maxima an für die drei Wasserstoffatome kristallchemisch plausiblen Positionen. Ihre Orts-

Tabelle 1. Atomkoordinaten und Temperaturparameter, definiert als $\text{ATF} = \exp \left[-\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 h_i h_j \beta_{ij} \right]$. Die in Klammern angeführten Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte

Atom	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{equi}^b
Cu(1)	-0,0015(3)	0,0000 ^a	0,9945(2)	0,0055(2)	0,0059(2)	0,0056(2)	0,0006(2)	0,0012(1)	0,0013(2)	0,87
Cu(2)	0,5091(1)	0,2483(4)	-0,0024(2)	0,0058(2)	0,0042(2)	0,0060(2)	-0,0008(4)	0,0008(1)	0,0002(2)	0,83
N	0,231(1)	0,259(3)	0,408(1)	0,019(2)	0,018(2)	0,005(1)	-0,002(3)	0,002(1)	-0,003(2)	2,00
O _h (1)	0,869(1)	0,252(2)	0,857(1)	0,008(1)	0,007(1)	0,007(1)	0,002(2)	0,002(1)	0,005(1)	1,06
O _h (21)	0,313(1)	0,013(2)	0,879(1)	0,009(2)	0,005(1)	0,003(1)	-0,009(2)	0,000(1)	0,003(1)	0,83
O _h (22)	-0,313(1)	0,002(2)	-0,881(1)	0,005(2)	0,009(2)	0,004(1)	0,008(2)	0,001(1)	-0,004(1)	0,89
O(1)	0,207(1)	0,251(2)	0,223(1)	0,016(1)	0,008(1)	0,005(1)	-0,002(2)	0,002(1)	0,001(1)	1,40
O(21)	0,387(1)	0,157(2)	0,496(1)	0,026(3)	0,049(3)	0,008(1)	0,008(3)	-0,002(2)	0,007(2)	4,01
O(22)	-0,097(2)	-0,112(2)	-0,492(1)	0,037(3)	0,033(3)	0,010(1)	-0,012(3)	0,008(2)	0,004(2)	3,78
H(1)	0,89(2)	0,29(4)	0,76(2)							1,00
H(21)	0,31(2)	0,03(4)	0,78(2)							1,00
H(22)	-0,28(2)	0,01(4)	-0,77(2)							1,00

^a Zur Definition des Ursprungs der Elementarzelle fixiert

$$^b B_{\text{equi}} = \frac{4}{3} \left[\sum_{i=1}^3 \beta_{ii} / d_i^{*2} \right]$$

parameter wurden ebenfalls verfeinert ($B = 1,0 \text{ \AA}^2$ wurde dabei festgehalten). Für die sekundäre Extinktion (Zachariasen, 1967) ergaben sich Korrekturfaktoren für die F_c von maximal 0,78.

Die Kristallstruktur des monoklinen $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ weist eine deutliche Pseudosymmetrie nach der Raumgruppe $P2_1/m$ auf. Dadurch traten während der Strukturverfeinerung partiell hohe Korrelationen einzelner Strukturparameter auf. Die Symmetrierniedrigung wird hauptsächlich durch eine Verkippung der Nitratgruppe (Atome O(21), O(22) und N) aus der

Tabelle 2. Wichtige interatomare Abstände (in \AA) und Bindungswinkel (in $^\circ$); O–O-Abstände der Kupfer-Koordinationspolyeder sind nur bis zu $3,3 \text{ \AA}$ angegeben. Die Standardabweichungen für die interatomaren Abstände sind $\leq 0,015 \text{ \AA}$, für die Bindungswinkel $\leq 1^\circ$ (ohne Wasserstoffatome)

		Liganden	Abstände	Winkel am Zentralatom		
<i>Koordination von Cu(1)</i>						
Cu(1)	–O _h (1) = 1,920	O _h (1),	O _h (21)	2,880	94,7	
	–O _h (1) ⁱ = 1,939		O _h (22)	2,637	84,3 ^b	
	–O _h (21) = 1,994		O(1)	3,046	87,9 ^a	
	–O _h (22) = 2,008	O _h (1) ⁱ ,	O(1) ⁱ	3,123	92,8	
	–O(1) = 2,436		O _h (21)	2,680	85,9 ^b	
	–O(1) ⁱ = 2,371		O _h (22)	2,909	94,9	
			O(1)	3,111	89,9 ^b	
			O(1) ⁱ	3,046	89,4 ^a	
			O(1)	2,894	80,9 ^b	
		O _h (21),	O(1)	2,894	80,9 ^b	
		O _h (22),	O(1) ⁱ	2,922	83,3	
	<i>Koordination von Cu(2)</i>					
Cu(2)	–O _h (1) = 2,307	O _h (1),	O _h (21) ⁱ	2,680	75,8 ^b	
	–O _h (21) = 1,949		O _h (22)	2,637	75,9 ^b	
	–O _h (21) ⁱ = 2,045	O _h (21),	O _h (22)	2,576	82,5 ^c	
	–O _h (22) = 1,956		O _h (22) ⁱ	2,978	97,0	
	–O _h (22) ⁱ = 2,029		O(1)	2,894	83,0 ^b	
	–O(1) = 2,393	O _h (21) ⁱ ,	O _h (22)	3,109	102,0 ^b	
			O _h (22) ⁱ	2,576	78,4 ^c	
			O(1)	3,250	93,8	
			O _h (22),	O(1)	3,220	95,0
			O _h (22) ⁱ ,	O(1)	2,992	82,3
	<i>NO₃-Gruppe</i>					
N	–O(1) = 1,275	O(1),	O(21)	2,148	120,3	
	–O(21) = 1,201		O(22)	2,172	117,9	
	–O(22) = 1,260	O(21),	O(22)	2,150	121,7	

^a Kante zwischen zwei Cu(1)-Koordinationspolyedern

^b Kante zwischen einem Cu(1)- und einem Cu(2)-Koordinationspolyeder

^c Kante zwischen zwei Cu(2)-Koordinationspolyedern

Tabelle 2. (Fortsetzung)

<i>Koordination der Sauerstoffe</i>						
	Cu(1)	Cu(1) ⁱ	Cu(2)	Cu(2) ⁱ	N	H
O _h (1)	1,920	1,939	2,307			0,74
O _h (21)	1,994		1,949	2,045		0,69
O _h (22)	2,008		1,956	2,029		0,79
O(1)	2,436	2,371	2,393		1,275	
O(21)					1,201	2,19
O(22)					1,260	2,34 2,23

<i>Wasserstoffbrücken</i>						
	Donator	Akzeptor	O _h -H	O _h ...O	H...O	O _h -H...O
H(1)	O _h (1)	O(22)	0,74	3,037	2,34	158
H(21)	O _h (21)	O(21)	0,69	2,859	2,19	161
H(22)	O _h (22)	O(22)	0,79	2,947	2,23	153

Ebene (100) sowie durch die Lage der Wasserstoffatome verursacht. Die Verschiebung aller anderen Atome gegenüber $P2_1/m$ ist kleiner als 0,05 Å.

Letztlich betragen die R -Werte für die Raumgruppe $P2_1$ für die 660 als beobachtet gewerteten Reflexe $R = 0,035$ ($R_w = 0,034$, $w = 1/\sigma$) und für alle 693 Reflexe $R = 0,038$ ($R_w = 0,037$). Eine versuchsweise Verfeinerung der Kristallstruktur in $P2_1/m$ mit der Annahme einer statistischen Orientierung der Nitratgruppe konvergierte bei $R = 0,065$. Damit scheint die azentrische Raumgruppe $P2_1$ für $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ belegt. Die Strukturparameter sind in Tabelle 1 angegeben, wichtige interatomare Abstände und Bindungswinkel in Tabelle 2. Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturamplituden wurde am Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien hinterlegt.

Diskussion

Beide kristallographisch verschiedenen Kupferatome besitzen eine verzerrt oktaedrische $[4+2]$ -Koordination mit den Koordinationspolyedern $[\text{Cu}(1)(\text{O}_h)_4\text{O}(1)_2]$ und $[\text{Cu}(2)(\text{O}_h)_5\text{O}(1)]$. Jeweils die vier nächsten Nachbarn um die Cu-Atome sind Sauerstoffatome von OH-Gruppen; für diese beträgt der mittlere Cu-O-Abstand 1,965 Å bzw. 1,995 Å. Der fünftnächste Nachbar von Cu(2) ist ebenfalls ein O_h-Atom (Cu(2)-O_h(1) = 2,307 Å). Die Nitratgruppe bindet nur mit dem Atom O(1) an die Cu-Atome, wobei das

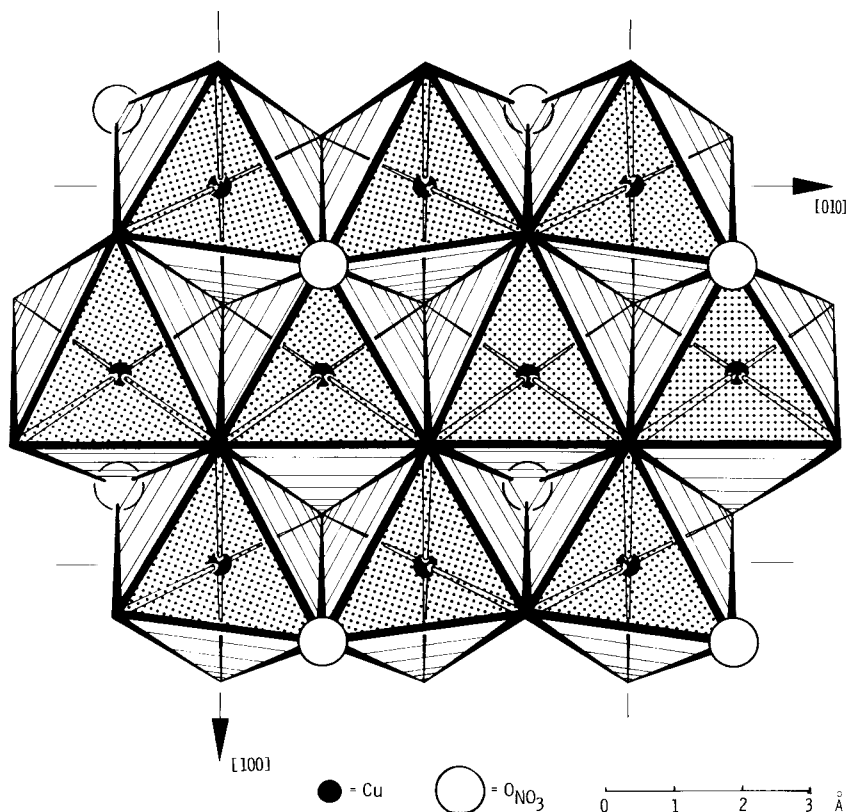


Abb. 1. Die Verknüpfung der Cu-Koordinationspolyeder im monoklinen $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$, Projektion der $\infty[\text{Cu}_2(\text{O}_h)_3\text{O}(1)]$ -Schicht auf die Ebene (001)

Atom O(1) sowohl den fünft- und sechsnächsten Nachbarn des Atoms Cu(1) als auch den sechsnächsten des Atoms Cu(2) bildet (der Mittelwert dieser drei Cu–O-Abstände beträgt 2,400 Å). Der bei Cu(II) oft beobachtete Trend zu einer [4 + 1 + 1]-Koordinationsart ist schwach angedeutet: die Unterschiede in den Cu–O-Abständen zum fünft- und sechsnächsten Sauerstoffatom betragen 0,065 Å und 0,086 Å. Die Umgebung der Cu-Atome entspricht damit den üblichen kristalchemischen Erfahrungen (vgl. dazu z. B. Wells, 1949, Zemann, 1961, 1972).

Der mittlere N–O-Abstand der Nitratgruppe ist mit 1,245 Å den aus gut belegten anorganischen Verbindungen bekannten Werten vergleichbar. So gibt z. B. Leclaire (1979) als mittlere N–O-Abstände für 87% der Nitratgruppen in gut belegten Strukturen Werte zwischen 1,23 Å und 1,26 Å an, wobei er für individuelle N–O-Abstände eine Schwankungsbreite von 1,16 Å bis 1,327 Å findet. Ähnliche N–O-Abstände wie

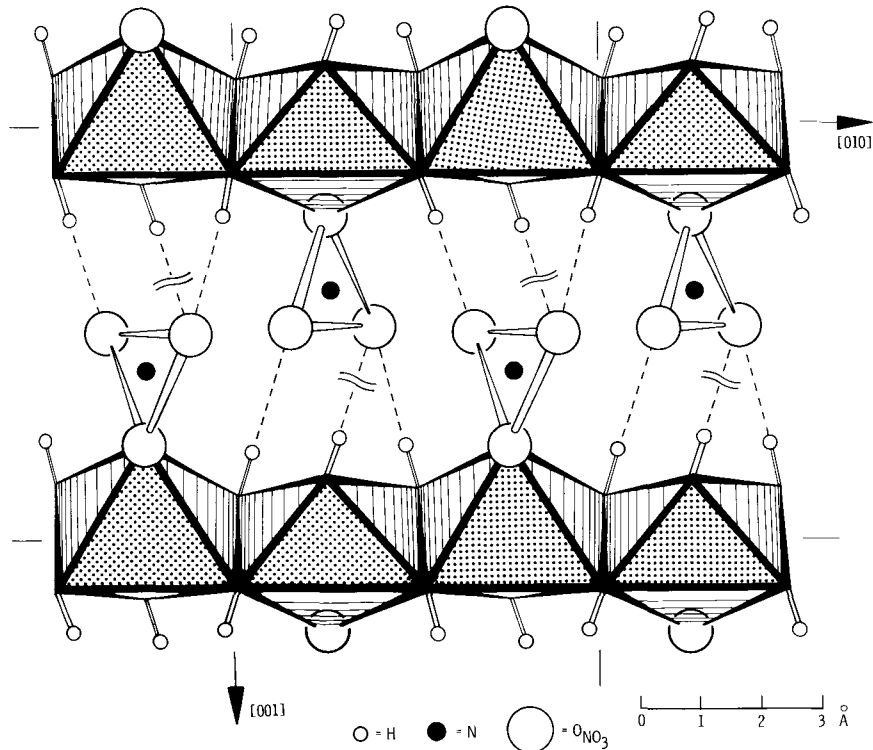


Abb. 2. Die Wasserstoffbrücken im monoklinen $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$. Projektion auf die Ebene (100)

im $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ kennt man auch in folgenden Cu(II)-Nitraten: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (Morosin, 1970), $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (Morosin, 1976) oder im Buttgenbachit, $\text{Cu}_{18}\text{Cl}_3(\text{NO}_3)(\text{OH})_{32} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Fanfani et al., 1973).

Die Unterschiede der drei N – O-Abstände sind relativ groß und betragen maximal $0,074 \text{ \AA}$. Möglicherweise sind sie z. T. durch die hohen Korrelationen einzelner Parameter bedingt. Dennoch entspricht ihr Trend der üblichen kristallchemischen Erfahrung: Das Atom O(1) mit dem längsten N – O-Abstand von $1,275 \text{ \AA}$ ist drei Cu-Atomen benachbart ($\text{Cu}(1) - \text{O}(1) = 2,371 \text{ \AA}$ bzw. $2,436 \text{ \AA}$ und $\text{Cu}(2) - \text{O}(1) = 2,393 \text{ \AA}$). Das Atom O(22) mit N – O = $1,260 \text{ \AA}$ ist Akzeptor von zwei Wasserstoffbrückenbindungen, während das Atom O(21) mit dem kürzesten N – O-Abstand von $1,201 \text{ \AA}$ Akzeptor von nur einer Wasserstoffbrückenbindung ist. Der Abstand des N-Atoms von der durch die drei Sauerstoffatome definierten Ebene beträgt $0,03(2) \text{ \AA}$ (vgl. Jarosch und Zemmann, 1983). Die gegenseitige Verkipfung der Nitratgruppen steht auch qualitativ mit dem von Nowacki and Scheidegger

(1950) gefundenen optisch positivem Charakter dieser Substanz in guter Übereinstimmung.

Das Bauprinzip der Kristallstruktur des monoklinen $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ sind parallel (001) liegende $\overset{2}{\infty}[\text{Cu}_2(\text{O}_h)_3\text{O}(1)]$ -Schichten. Die verzerrten Cu-Koordinationsoktaeder werden über gemeinsame O – O-Kanten verknüpft (Abb. 1). Die Sauerstoffatome der drei kristallographisch verschiedenen OH-Gruppen sind je von drei Cu-Atomen und einem H-Atom etwa tetraedrisch umgeben: $\text{O}_h(1)$ bildet zwei kurze und einen langen Cu – O-Abstand, $\text{O}_h(21)$ und $\text{O}_h(22)$ bilden je drei kurze Cu – O-Abstände. Von den Sauerstoffatomen der Nitratgruppe fungiert nur O(1) nicht als Akzeptor von Wasserstoffbrückenbindungen; er bildet die drei längsten Cu – O-Abstände der beiden Cu-Koordinationspolyeder [zwei zu Cu(1) und einen zu Cu(2)]. Die Atome O(21) und O(22) sind nicht an Cu-Atome gebunden (siehe Abb. 2). Die drei Wasserstoffbrückenbindungen haben als Akzeptoren die Sauerstoffatome O(21) und O(22) von Nitratgruppen einer benachbarten $\overset{2}{\infty}[\text{Cu}_2(\text{O}_h)_3\text{O}(1)]$ -Schicht. Daraus sind die auffallend großen thermischen Schwingungsparameter zu erklären: Die R.M.S.-Werte für O(21) betragen 0,12 Å, 0,20 Å und 0,31 Å, für O(22) 0,11 Å, 0,22 Å und 0,29 Å. Dies gilt – wenn auch in geringerem Maße – für das N-Atom (R.M.S.-Werte betragen 0,11 Å, 0,16 Å und 0,19 Å).

Die Atomanordnung bedingt die vorzügliche Spaltbarkeit sowie die plättchenförmige Ausbildung der Kristalle des monoklinen $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$. Sie ist den Strukturen der Verbindungen $\text{Cu}_2\text{X}(\text{OH})_3$ [X = Cl (Botallackit), Br und J] vergleichbar (Wells, 1962). Hier liegen ebenfalls $\overset{2}{\infty}[\text{Cu}_2(\text{O}_h)_3\text{X}]$ -Schichten vor, wobei X an Stelle des Sauerstoffatoms O(1) im monoklinen $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ tritt (Oswald et al., 1961, Voronova und Vainshtein, 1958). Die beiden weiteren Verbindungen der Formel $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, Atacamit (Wells, 1949) und Paratacamit (Fleet, 1975), bilden Gerüststrukturen. Topologisch vergleichbare $\overset{2}{\infty}[\text{CdCu}_3(\text{O}_h)_6\text{O}_2]$ -Schichten zeigt die Struktur von $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Oswald, 1969), wobei die Cd-Atome partiell die Cu-Atome ersetzen. $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ (Iitaka et al., 1961) besitzt ebenfalls eine Schichtstruktur, allerdings mit einer prinzipiell anderen Verknüpfung der Cu-Koordinationspolyeder.

Ergänzung: Nach Drucklegung dieser Arbeit erschien eine Strukturbestimmung des rhombischen $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ (Bovi und Locchi, 1982), auf die in der Diskussion nicht mehr eingegangen werden konnte.

Herrn Prof. Dr. J. Zemann danke ich für sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Es wurden Rechenprogramme von G. Sheldrick (SHELX-76), H. G. v. Mertens und C. T. Prewitt (SFLS-5) verwendet. Die Synthesen wurden aus Mitteln der „Hochschuljubiläumstiftung der Stadt Wien“ unterstützt, Rechenzeit stellte das „Interuniversitäre Rechenzentrum Wien“ zur Verfügung.

Literatur

- Bovi, B., Locchi, S.: Crystal structure of the orthorhombic basic copper nitrate, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$. *J. Crystallogr. Spectr. Res.* **12**, 507–517 (1982)
- Fanfani, L., Nunzi, A., Zanazzi, P. F., Zanzari, A. R.: The crystal structure of buttgenschite. *Mineral. Mag.* **39**, 264–270 (1973)
- Fleet, M. E.: The crystal structure of paratacamite, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. *Acta Crystallogr.* **B31**, 183–187 (1975)
- Iitaka, Y., Locchi, S., Oswald, H. R.: Die Kristallstruktur von CuOHCl . *Helv. Chim. Acta* **44**, 2095–2103 (1961)
- International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, revised and supplementary tables. Ed.: J. A. Ibers and W. C. Hamilton. Birmingham: The Kynoch Press (1974)
- Jarosch, D., Zemmann, J.: On the aplanarity of the nitrate group in inorganic crystals. *Monatsh. Chem.* **114**, 267–272 (1983)
- Leclaire, A.: Géométrie de l'ion nitrate dans les composés cristallisés. *J. Solid State Chem.* **28**, 235–244 (1979)
- Morosin, B.: The crystal structure of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallogr.* **B26**, 1203–1208 (1970)
- Morosin, B.: The crystal structure of copper(II)tetraammine nitrate. *Acta Crystallogr.* **B32**, 1237–1240 (1976)
- Nowacki, W., Scheidegger, R.: Zur Kristallographie des monoklinen, basischen Kupfernitrates, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. I. *Acta Crystallogr.* **3**, 472–473 (1950)
- Nowacki, W., Scheidegger, R.: Die Kristallstruktur des monoklinen basischen Kupfernitrates. *Experientia* **7**, 454 (1951a)
- Nowacki, W., Scheidegger, R.: Die Kristallstruktur von basischem Kupfernitrates, $\text{Cu}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6$. *Angew. Chem.* **63**, 194 (1951b)
- Nowacki, W., Scheidegger, R.: Die Kristallstrukturbestimmung des monoklinen, basischen Kupfernitrates $\text{Cu}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6$ II. *Helv. Chim. Acta* **35**, 375–390 (1952)
- Oswald, H. R.: Über natürlichen und künstlichen Gerhardit. *Z. Kristallogr.* **116**, 210–219 (1961)
- Oswald, H. R.: Kristallstruktur von Cadmium-Kupfer-Hydroxidnitrat, $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Helv. Chim. Acta* **52**, 2369–2380 (1969)
- Oswald, H. R., Iitaka, Y., Locchi, S., Ludi, A.: Die Kristallstrukturen von $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ und $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$. *Helv. Chim. Acta* **44**, 2103–2109 (1961)
- Voronova, A. A., Vainshtein, B. K.: An electron-diffraction study of $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. *Sov. Phys. Crystallogr.* **3**, 445–451 (1958)
- Wells, A. F.: The crystal structure of atacamite and the crystal chemistry of cupric compounds. *Acta Crystallogr.* **2**, 175–180 (1949)
- Wells, A. F.: *Structural inorganic chemistry*. III. ed. Oxford: At the Clarendon Press (1962)
- Wells, H. L., Penfield, S. L.: Gerhardite and artificial basic cupric nitrates. *Am. J. Sci.* **29**, 50–57 (1885)
- Zachariasen, W. H.: A general theory of X-ray diffraction in crystals. *Acta Crystallogr.* **23**, 558–564 (1967)
- Zemann, J.: Die Kristallchemie des Kupfers. *Fortschr. Mineral.* **39**, 59–68 (1961)
- Zemann, J.: Copper 29-A, Crystal chemistry. *Handbook of Geochemistry*. Vol. II/3. Berlin, Heidelberg, New York: Springer (1972)