

## Über natürlichen und künstlichen Gerhardtit

Von H. R. OSWALD

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität  
Bern

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 1. Februar 1961)

### Abstract

Powder data and accurate cell dimensions of both polymorphous forms of  $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  were determined with the DE WOLFF focusing monochromator camera. The orthorhombic mineral gerhardtite has  $a = 5.592$ ,  $b = 6.075$ ,  $c = 13.81_2 \text{ \AA}$ , and the synthetic monoclinic modification  $a = 5.605$ ,  $b = 6.087$ ,  $c = 6.929 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94^\circ 29'$ . The two structures must be closely related.

All the methods which should yield specifically orthorhombic or monoclinic crystals according to the literature, always gave monoclinic ones, whereas some other methods gave mixtures of both forms. The orthorhombic modification seems to be stable at low temperatures (below about  $140^\circ\text{C}$ ) according to density and reaction data, while at higher temperatures (between about  $140^\circ\text{C}$  and  $340^\circ\text{C}$ ) the monoclinic form is more stable. Even at low temperatures, however, most synthetic methods favour the formation of the monoclinic form as a metastable intermediate. The transformation monoclinic—orthorhombic is strongly inhibited. Thus natural gerhardtite must have formed very slowly. We succeeded in preparing samples with as much as 80% of the orthorhombic form. Powder diagrams of natural gerhardtite (from Kalabi, Jadotville, Katanga) showed some very weak monoclinic lines too. Layers of both modifications can probably occur in the same "crystal".

### Auszug

Die Pulverdiagramme (Fokussierungskamera nach DE WOLFF) der beiden Modifikationen von  $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  wurden indiziert. Als Gitterkonstanten ergaben sich für das orthorhombische Mineral Gerhardtit  $a = 5,592$ ,  $b = 6,075$ ,  $c = 13,81_2 \text{ \AA}$ , und für die synthetische monokline Form  $a = 5,605$ ,  $b = 6,087$ ,  $c = 6,929 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94^\circ 29'$ . Beide Strukturen müssen sehr ähnlich sein.

Sämtliche Herstellungsarten, die nach Literaturangaben spezifisch die rhombische oder die monokline Kristallart liefern sollten, ergaben durchwegs die monokline Form. In einer Anzahl eigener Versuche wurden auch Gemische

beider Modifikationen erhalten. Nach den Dichtewerten und den Syntheserfahrungen scheint die rhombische Form bei tieferen Temperaturen (unter ca.  $140^{\circ}\text{C}$ ), die monokline Form bei höheren Temperaturen (ca.  $140$  bis  $340^{\circ}\text{C}$ ) die beständigere zu sein. Bei künstlicher Herstellung tritt auch bei tieferen Temperaturen vorwiegend die monokline Modifikation metastabil auf; die Umwandlung monoklin—orthorhombisch ist sehr stark gehemmt. Natürlicher Gerhardtit muß sich demnach sehr langsam gebildet haben. Es gelang, Präparate mit bis zu  $80\%$  orthorhombischen Anteilen herzustellen. In Pulverdiagrammen von natürlichem Gerhardtit (Kalabi, Jadotville/Katanga) wurden auch schwache Reflexe der monoklinen Form festgestellt. Wahrscheinlich können Schichten beider Formen im gleichen „Kristall“ vorliegen.

### 1. Einleitung

Das seltene Mineral Gerhardtit,  $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ , wurde erstmals von WELLS und PENFIELD<sup>1</sup> näher untersucht und als orthorhombisch erkannt. Sie stellten fest, daß die unter anderem besonders von GERHARDT<sup>2</sup> bearbeitete, künstlich hergestellte Verbindung zwar genau gleich zusammengesetzt ist, aber monoklin kristallisiert mit  $\beta = 94^{\circ}33'$ . Die beiden Kristallarten waren außerordentlich ähnlich, insbesondere ergaben die goniometrischen Achsenverhältnisse  $a:b:c$  nahezu übereinstimmende Werte. Es liegt also ein sehr interessanter Fall von Polymorphie vor. Die Elementarzelle der rhombischen Modifikation (Kristalle von Likasi, Katanga) wurde von KOHLER<sup>3</sup> bestimmt:

$$a = 5,56 \text{ \AA}, \quad b = 6,07 \text{ \AA}, \quad c = 13,71 \text{ \AA}.$$

TOUSSAINT<sup>4</sup> erhielt sehr ähnliche Werte:

$$a = 5,60 \text{ \AA}, \quad b = 6,07 \text{ \AA}, \quad c = 13,83 \text{ \AA}.$$

Beide Autoren bestimmten als Raumgruppe  $D_2^4 - P2_12_1$ .

Die Übereinstimmung mit dem goniometrischen Achsenverhältnis von WELLS und PENFIELD<sup>1</sup> bzw. THOREAU<sup>5</sup> ist gut. Die Elementar-

<sup>1</sup> H. L. WELLS and S. L. PENFIELD, Gerhardtite and artificial basic cupric nitrates. *Am. J. Sci.* [3] **30** (1885) 50–57.

<sup>2</sup> C. GERHARDT, Faits pour servir à l'histoire des nitrates et des nitrites. *Ann. Chim. Physique* **18** (1846) 178–188. — C. GERHARDT, Über salpetersaure und salpetrigsäure Salze. *J. prakt. Chem.* **39** (1846) 136–143.

<sup>3</sup> K. KOHLER, Röntgenographische Untersuchungen an Gerhardtit. *Z. Kristallogr.* **106** (1955) 474–475.

<sup>4</sup> J. TOUSSAINT, Sur la gerhardtite de Likasi. *Soc. Géol. Belgique, Ann.* **79** (1956) B 233–235.

<sup>5</sup> J. THOREAU, Sur la découverte d'un nitrate de cuivre, la gerhardtite, au Katanga. *Soc. Géol. Belgique, Ann.* **46** (1923) B 285–290.

zelle enthält 4 Formeleinheiten  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ . Für die monokline Modifikation fanden NOWACKI und SCHEIDEGGER<sup>6</sup> an künstlich hergestellten Kristallen folgende Elementarzelle:

$$a = 5,57_6 \text{ \AA}, \quad b = 6,05_0 \text{ \AA}, \quad c = 6,89_6 \text{ \AA},$$

$$\beta = 94^\circ 30', \quad \text{Raumgruppe } C_{2h}^2 - P 2_1/m, \quad Z = 2 [\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3].$$

Die vollständige Strukturbestimmung<sup>7</sup> ergab eine Schichtstruktur mit einem pseudohexagonalen  $\text{Cu}^{2+}$ -Netz (001) und deformiert-oktaedrisch (4 + 2) koordinierten Kupferionen. Die Struktur ist isotyp mit derjenigen des Kupferhydroxidbromides  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  (AEBI<sup>8</sup>).

## 2. Die Pulverdiagramme und die genauen Gitterdimensionen von monoklinem und orthorhombischem Kupferhydroxidnitrat

In der Literatur ist eine große Anzahl verschiedener Herstellungsmethoden angegeben, die teils die natürliche rhombische, teils die monokline Form von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  ergeben sollen (Literatur bis ca. 1950 zusammengestellt in <sup>9</sup>). Da sich bei Nacharbeitung dieser Vorschriften Unstimmigkeiten zeigten, haben wir mit der hochauflösenden Fokussierungskamera nach DE WOLFF<sup>10</sup> eine größere Anzahl von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ -Präparaten untersucht. Dabei sollten auch die Gitterkonstanten beider Modifikationen möglichst genau bestimmt werden, um sie zu Aussagen über die Beständigkeitsverhältnisse heranzuziehen. Es wurde  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung verwendet ( $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ ). Als Eichsubstanz diente reinstes getrocknetes KCl, Präzisionswerte von SWANSON und TATGE<sup>11</sup>.

<sup>6</sup> W. NOWACKI und R. SCHEIDEGGER, Zur Kristallographie des monoklinen, basischen Kupfernitrates  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$  I. Acta Crystallogr. **3** (1950) 472–473.

<sup>7</sup> W. NOWACKI und R. SCHEIDEGGER, Die Kristallstrukturbestimmung des monoklinen, basischen Kupfernitrates  $\text{Cu}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6$  II. Helv. chim. Acta **35** (1952) 375–390.

<sup>8</sup> F. AEBI, Die Kristallstruktur des basischen Kupferbromids  $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Helv. chim. Acta **31** (1948) 369–378.

<sup>9</sup> Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Basische Kupfer-(II)-nitrate, System Nr. 60: Cu, Teil B, Lfg. 1 (1958) 188–193, Verlag Chemie.

<sup>10</sup> P. M. DE WOLFF, Multiple Guinier cameras. Acta Crystallogr. **1** (1948) 207–211.

<sup>11</sup> H. E. SWANSON and E. TATGE, Standard x-ray diffraction powder patterns. NBS Circular 539, Vol. I (1953) 65–66.

Das Pulverdiagramm des natürlichen Gerhardtits wurde erhalten mit

Gerhardtit „Mine Likasi“, Congo Belge, Muséum National d'histoire naturelle, Paris, Nr. 125.95 (blaugrüne Kristalle auf Cuprit).

Gerhardtit „Kalabi, Jadotville, Katanga“ (Belg. Kongo) Kon. Museum van Belgisch-Congo, Tervuren, Nr. 2855 (blaugrüne Kristalle auf Cuprit).

Indizierung nach der Methode von DE WOLFF<sup>12</sup> (Tab. 1) bestätigte die erwähnte orthorhombische Elementarzelle

$$a = 5,592 \pm 0,004 \text{ \AA}, \quad b = 6,075 \pm 0,004 \text{ \AA},$$

$$c = 13,81_2 \pm 0,008 \text{ \AA}, \quad \text{Raumgruppe } D_2^4 - P 2_1 2_1 2_1.$$

Die zweite Modifikation wurde aus  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und Marmor bei  $300^\circ$  in eindeutig monoklinen Kristallen hergestellt. Die Indizierung (Tab. 2) ergab die erwähnte monokline Elementarzelle mit

$$a = 5,605 \pm 0,004 \text{ \AA}, \quad b = 6,087 \pm 0,004 \text{ \AA},$$

$$c = 6,929 \pm 0,004 \text{ \AA}, \quad \beta = 94^\circ 29' \pm 4',$$

$$\text{Raumgruppe } C_{2h}^2 - P 2_1/m.$$

$a$  und  $b$  sind fast gleich wie beim natürlichen Gerhardtit,  $c$  ist ziemlich genau halb so groß.

Ein Vergleich der Strichdiagramme (Abb. 1) und der Indizierungen zeigt, daß sich beide Kristallstrukturen außerordentlich ähnlich sein müssen, wie bereits W. FEITKNECHT<sup>13</sup> postulierte. Viele Reflexe sind sogar beiden Diagrammen gemeinsam.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit indizierte PISTORIUS<sup>14</sup> künstlich hergestellten Gerhardtit und erhielt eine orthorhombische Elementarzelle

$$a = 11,051 \pm 0,004 \text{ \AA}, \quad b = 5,975 \pm 0,004 \text{ \AA}, \quad c = 6,891 \pm 0,004 \text{ \AA}.$$

<sup>12</sup> P. M. DE WOLFF, On the determination of unit-cell dimensions from powder diffraction patterns. *Acta Crystallogr.* **10** (1957) 590–595.

<sup>13</sup> W. FEITKNECHT, Die festen Hydroxysalze zweiwertiger Metalle. *Fortschr. chem. Forsch.* **2** (1953) 670–757.

<sup>14</sup> CARL W. F. T. PISTORIUS, Lattice constants of synthetic gerhardtite (orthorhombic basic cupric nitrate). *Z. Kristallogr.* **113** (1960) 478–480.

Tabelle 1. Indizierung von natürlichem Gerhardtit (Kalabi, Jadotville, Katanga)

hkl	Relative Intensität	$\sin^2\theta$		hkl	Relative Intensität	$\sin^2\theta$		hkl	Relative Intensität	$\sin^2\theta$	
		gemessen	berechnet			gemessen	berechnet			gemessen	berechnet
002	10	0,01243	0,01242	124	3	0,1328	0,1329	042	5	0,2691	(0,2694
012	1	0,02853	0,02848	031	< 1	0,1474	0,1476	[234]			[0,2700]
102	1	0,03136	0,03138	222			0,1524	208		0,2745	(0,2745
110	5	0,03495	0,03502	[205]	1 v	0,1524	(0,1534]	136	2 v	0,2746	(0,2752
111	1	0,03806	0,03812	125	6	0,1606	0,1608	128		< 1	(0,2819
112	5	0,04740	0,04744	215	< 1	0,1690	0,1695	[306]		0,2816	(0,2845
004	6	0,04975	0,04968	033			0,1724	324		0,2847	(0,2846
113	1	0,06301	0,06301	301	2 v	0,1730	0,1738	043	3		(0,2849
020	2	0,06431	0,06424	026	< 1	0,1756	0,1760	400			(0,3033
014	2	0,06568	0,06574	117			0,1872	143	3	0,3034	(0,3038
104	2	0,06874	0,06864	206	4 v	0,1874	(0,1876	044	3	0,3066	0,3067
200	6	0,07588	0,07584	126	< 1	0,1953	0,1950	0,0,10			(0,3105
022	1 <sup>D</sup>	0,07656	0,07666	303			0,1986	325	3 D	0,3119	(0,3125
201	3	0,07889	0,07894	008			0,1987	137			(0,3155
120	6	0,08330	0,08320	312			0,1992	402	4	0,3155	(0,3157
121	8	0,08621	0,08630	216	2	0,2033	0,2037	029			(0,3157
202	7	0,08818	0,08826	320			0,2349	412			(0,3318
210	1	0,09193	0,09190	127	4	0,2350	(0,2355	236	3	0,3323	(0,3321
015	2	0,09345	0,09356	321	8	0,2378	0,2380	240			(0,3329
122	5	0,09550	0,09562	135	2	0,2410	0,2410	[045]			(0,3346]
203			0,1038	322	2	0,2470	(0,2473	241	3	0,3356	(0,3361
123	4 D	0,1039	(0,1043	[303]			[0,2482]	242			(0,3453
006	8 D	0,1112	(0,1112	040	5	0,2571	0,2570	1.1.10	5 v	0,3447	(0,3455
204	5	0,1255	0,1256	041	3	0,2599	0,2601	404	3	0,3526	0,3530
016	2	0,1278	0,1279	323			0,2628	243	3	0,3605	0,3608
				028	5 v	0,2626	(0,2629	046	2	0,3685	0,3688

D = Dublett                      v = verbreiteter Reflex

Tabelle 2. Indizierung der monoklinen, künstlich hergestellten Modifikation von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{NO}_3$

hkl	Relative Intensität	$\sin^2\theta$		hkl	Relative Intensität	$\sin^2\theta$		hkl	Relative Intensität	$\sin^2\theta$	
		gemessen	berechnet			gemessen	berechnet			gemessen	berechnet
001	10	0,01243	0,01242	022	< 1	0,1139	0,1138	104		0,2277	(0,2273
100	< 1	0,01895	0,01897	20 $\bar{2}$	5	0,1159	0,1160	2 $\bar{1}$	1	0,2277	(0,2277
011		0,02839	0,02844	10 $\bar{3}$	< 1	0,1234	0,1236	320	6	0,2350	(0,2348
10 $\bar{1}$	< 1 <sup>D</sup>	0,02897	0,02899	013			0,1278	302		0,2348	(0,2348
101	1	0,03384	0,03379	12 $\bar{2}$	4	0,1278	(0,1279	32 $\bar{1}$	5	0,2399	0,2400
110	4	0,03495	0,03499	202	2	0,1355	0,1352	321			(0,2544
11 $\bar{1}$	3	0,04502	0,04501	122			0,1375	20 $\bar{4}$	3 v	0,2546	(0,2544
002			0,04968	103	6	0,1376	(0,1380	033			(0,2554
111	7 D	0,04976	(0,04981	22 $\bar{1}$	1	0,1474	0,1476	040	4	0,2565	(0,2560
10 $\bar{2}$	1 <sup>D</sup>	0,06386	0,06385	212	< 1	0,1514	0,1512	32 $\bar{2}$	5	0,2695	0,2700
020	1	0,06407	0,06408	021	< 1	0,1574	0,1572	21 $\bar{4}$			(0,2714
012	2	0,06568	0,06570	20 $\bar{3}$	3	0,1730	0,1735	12 $\bar{4}$	3	0,2718	(0,2722
102	< 1	0,07345	0,07345	131	< 1	0,1785	0,1780	124	3	0,2911	0,2914
200	4	0,07598	0,07588	310			0,1867	204	2	0,2942	0,2938
11 $\bar{2}$	< 1	0,07995	0,07987	12 $\bar{3}$	3	0,1874	(0,1877	322	3	0,2994	0,2989
120			0,08305	31 $\bar{1}$	< 1	0,1922	0,1919	303			(0,3035
20 $\bar{1}$	8 D	0,08330	(0,08350	004	2	0,1987	0,1987	405	2	0,3038	(0,3041
210	1	0,09193	0,09190	222			0,1993	042			(0,3060
12 $\bar{1}$			0,09307	003			0,2021	401	3	0,3062	(0,3065
201	3	0,09320	(0,09310	123	5 v	0,2024	(0,2021	32 $\bar{3}$			(0,3249
121	7	0,09807	0,09787	30 $\bar{2}$	< 1	0,2058	(0,2060	401	2	0,3245	(0,3255
21 $\bar{1}$	1	0,09965	0,09952	311			0,2063	015	3	0,3265	0,3265
211	1	0,1092	0,1091	13 $\bar{2}$	1	0,2077	0,2081	240	3	0,3319	0,3322
003	2	0,1120	0,1118	132	< 1	0,2179	0,2177	24 $\bar{1}$	4	0,3393	0,3398

D = Dublett                      v = verbreiteter Reflex

Diese Zelle stimmt nicht mit der von KOHLER<sup>3</sup>, TOUSSAINT<sup>4</sup> und uns gefundenen überein. Dazu kommt, daß die beschriebene Herstellungsart (Kochen von Kupfernitrat- und Natriumazetat-Lösungen) nach

unseren Erfahrungen immer nur die monokline Modifikation ergibt. Der Vergleich der Strichdiagramme beider Kristallarten mit den im gleichen Maßstab gezeichneten Angaben von PISTORIUS (Abb. 1) zeigt, daß dieser in Wirklichkeit die monokline Form hergestellt, aber rhombisch indiziert hat. Mit der Zelle von PISTORIUS errechnet sich die röntgenographische Dichte von Gerhardtit zu  $3,504 \text{ g/cm}^3$ , während

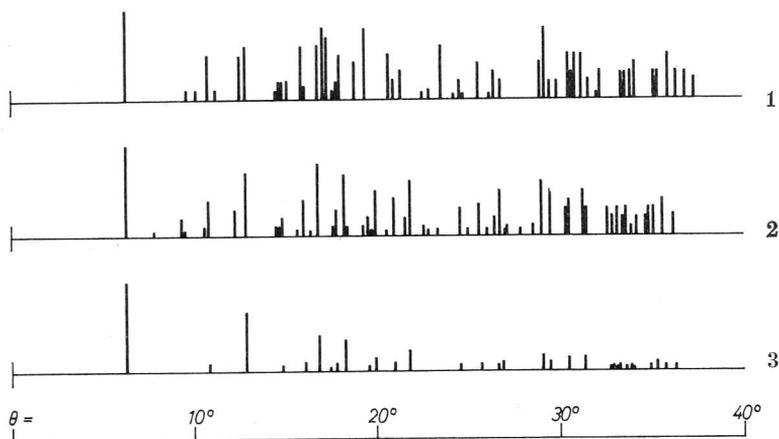


Abb. 1. Strichdiagramme nach Guinier-Aufnahmen,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. 1: Natürlicher Gerhardtit, Kalabi, Jadotville, Katanga; 2: Synthetisches  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ , monoklin; 3: Strichdiagramm gezeichnet nach den Angaben von C. W. F. T. PISTORIUS<sup>14</sup>

die gemessene Dichte  $3,40$  bis  $3,43 \text{ g/cm}^3$  beträgt<sup>1,5</sup>. Die von uns ermittelte Elementarzelle der orthorhombischen Modifikation ergibt  $D_{\text{röntg.}} = 3,40_0 \text{ g/cm}^3$ .

### 3. Untersuchung von künstlich hergestellten Kupferhydroxidnitrat-Präparaten

Nach Literaturangaben sollen folgende Herstellungsarten die rhombische Gerhardtit-Modifikation liefern:

a) Erhitzen eines Lösungsgemisches von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und Harnstoff im Mol-Verhältnis 1:1 im geschlossenen Rohr auf  $130^\circ$  nach BOURGEOIS<sup>15</sup>.

<sup>15</sup> L. BOURGEOIS, Sur la préparation du nitrate basique de cuivre cristallisé et sur son identification avec la gerhardtite. Bull. Soc. chim. [3] 3 (1890) 500–502.

b) Erhitzen von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  mit Marmor im Einschlußrohr auf Temperaturen von 180 bis 330° nach ROUSSEAU<sup>16</sup>.

c) Längere Berührung von Kupfernitratlösungen mit Calcit nach MICHEL<sup>17</sup>.

d) Umsetzen von Lösungsgemischen von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und Harnstoff bei 70° nach LABANUKROM<sup>18</sup>.

Nach unseren Versuchen ergaben alle diese Methoden die monokline Form. Nach c) treten oft sehr schwache Reflexe der rhombischen Form mit auf. Wie schon LABANUKROM beobachtete, werden nach d) bei Anwendung eines Überschusses an Nitratlösung viereckige, rechtwinklige Tafeln gebildet, während bei Anwendung von Harnstoff im Überschuß sechseckige, oft stark aggregierte Tafeln entstehen. Das Röntgendiagramm entspricht aber in beiden Fällen der monoklinen Form.

Die Erklärung für die unzutreffenden Literaturangaben ist darin zu suchen, daß die Unterscheidung beider Formen kristalloptisch nur schwierig oder überhaupt nicht möglich ist. Letzteres ist der Fall, wenn die Verbindung in äußerst dünnen Plättchen (001) entsteht [nach den Methoden a) bis d) praktisch immer].

Eine Reihe weiterer Herstellungsarten liefert nach Literaturangaben die monokline Modifikation (durch eigene Versuche durchwegs bestätigt). Es entstehen häufig derbere Platten (001) kombiniert mit (100), (011) und untergeordnet auch (110). Sie sind auch morphologisch einwandfrei als monoklin zu erkennen. Es sind dies vor allem folgende Verfahren:

e) Erhitzen von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in Gegenwart von Kupfermetall auf ca. 150° während 24 Stunden (WELLS und PENFIELD<sup>1</sup>, NOWACKI und SCHEIDEGGER<sup>6</sup>).

f) Erhitzen von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  mit Marmor im Einschlußrohr auf 180 bis 330° während 24 bis 48 Stunden (ROUSSEAU<sup>16</sup>).

Weitere Herstellungsarten ergaben folgende Resultate:

g) Metallisches Kupfer wird unter  $\text{O}_2$ -Einleitung in Kupfernitratlösungen gekocht: Monokline Form.

<sup>16</sup> C. ROUSSEAU, Sur une nouvelle méthode de préparation de l'azotate basique de cuivre et des sous-azotates métalliques cristallisés. Comptes rendus Acad. Sciences [Paris] **111** (1890) 38–40.

<sup>17</sup> L. MICHEL, Sur la production artificielle de l'azurite et de la gerhardtite. Bull. Soc. franç. Min. **13** (1890) 139–140.

<sup>18</sup> T. LABANUKROM, Zur Chemie kristalliner Aggregationsformen. Untersuchungen an basischen Kupferverbindungen. Kolloidchem. Beih. **29** (1929) 80 bis 121.

h) Teilweise Fällung von Kupfernitratlösungen mit Alkalien: Es entsteht die zuerst stark fehlgeordnete monokline Form. Beim Altern treten zuweilen auch einige ganz schwache Reflexe der orthorhombischen Form auf.

i) Kochen von Kupferhydroxidcarbonat in Kupfernitratlösungen liefert die monokline Form als mikrokristallines Pulver.

k) Kochen von Kupfernitratlösungen mit  $\text{KNO}_2$  oder mit Natriumacetat liefert stets die monokline Form.

l) Mehrmonatiges Stehenlassen von  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{MgCO}_3$  mit Kupfernitratlösungen bei Zimmertemperatur liefert immer die monokline Form.

Verwendet man natürliches, grobkristallines  $\text{Cu}_2\text{O}$  oder natürlichen Calcit und sehr verdünnte ( $0,01 n$ )  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen, wobei die Bildung stark verlangsamt wird, so enthält das Produkt geringe Anteile der rhombischen Form.

Ebenso entsteht an natürlichem, monatelang über verdünnter  $\text{HNO}_3$  aufbewahrtm Cuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) ein Gemisch beider Modifikationen.

m) Topochemische Umsetzung von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  oder Kupferhydroxidsulfaten (Langit, Antlerit) oder Kupferhydroxidacetaten<sup>19</sup> in Alkalinitrat- oder Kupfernitratlösungen verschiedener Konzentrationen (bei verschiedenen Temperaturen zwischen  $20$  und  $100^\circ$ ) ergeben zwar vorwiegend die monokline Form; es treten aber vielfach auch geringe rhombische Anteile auf.

n) Beim Wegkochen des Ammoniaks aus  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen entsteht die monokline Form rein, während bei langsamer Verwitterung von kristallinem  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  ein Gemisch beider Formen auftritt.

o) Beim Erhitzen von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in offenen Gefäßen entstehen folgende Produkte: Bei Temperaturen unter  $100^\circ$  ist die Bildung sehr langsam; das Produkt ist feinteilig, fehlgeordnet und ein Gemisch beider Formen. Wesentlich rascher ist die Bildung zwischen  $100$  und  $130^\circ$ : es entstehen Gemische ungefähr gleicher Mengen der beiden Formen mit völlig geordneten Strukturen. Bei noch höheren Temperaturen bildet sich nur noch die monokline Modifikation.

p) Läßt man Lösungsgemische von Kupfernitrat und Harnstoff bei Zimmertemperatur stehen, so ist die Hydrolyse außerordentlich

---

<sup>19</sup> J. GAUTHIER, Sur une nouvelle méthode de préparation et sur quelques nouveaux sels basiques de cuivre. Comptes rendus Acad. Sciences [Paris] **248** (1959) 3170–3172.

langsam. Nach anfänglich monokliner Kristallisation wuchsen (im Laufe ungefähr eines Jahres) die Kristalle vorwiegend rhombisch weiter, was zu Präparaten mit ca. 60% rhombischer Form führte.

#### 4. Beurteilung der Beständigkeiten der beiden Modifikationen

Aus dem vorliegenden Material ergibt sich, daß die in der Natur vorkommende Modifikation von Gerhardtit künstlich überhaupt nicht völlig rein erhalten werden konnte.

Ein Vergleich der Dichtewerte zeigt, daß der Gerhardtit wahrscheinlich aber doch die bei Zimmertemperatur stabile Form sein dürfte, denn er besitzt eine etwas dichtere Packung als die monokline Form.

<i>Dichte des natürlichen Gerhardtits:</i>	<i>Dichte der monoklinen Form:</i>
3,426 g/cm <sup>3</sup> (Arizona) WELLS und PENFIELD <sup>1</sup>	3,378 g/cm <sup>3</sup> } WELLS und PENFIELD <sup>1</sup>
3,40 g/cm <sup>3</sup> (Katanga) } THOREAU <sup>5</sup>	3,371 g/cm <sup>3</sup> }
3,43 g/cm <sup>3</sup> (Arizona) }	3,390 g/cm <sup>3</sup> eigene Bestimmung, pyknometrisch

Die mit unseren Elementarzellen berechneten röntgenographischen Dichtewerte stimmen damit gut überein:

$$D_{\text{röntg., rhomb. Form}} = 3,40_0 \text{ g/cm}^3$$

$$D_{\text{röntg., mon. Form}} = 3,38_3 \text{ g/cm}^3.$$

Wir haben die nach o) und p) erhaltenen, gut kristallinen Gemische beider Formen in Kupfernitratlösungen verschiedener Konzentrationen auf 100 bzw. 250 °C erhitzt. Dabei nahm bei 100 ° der rhombische Anteil im Laufe weniger Tage bis auf ungefähr 80% zu. Dann verlangsamte sich die Umwandlung aber stark, so daß kein rein rhombisches Produkt erhalten werden konnte. Bei 250 ° dagegen wandelte sich das Gemisch innert 24 Stunden vollständig in die reine, grobkristalline monokline Modifikation um. Diese Versuche zeigen, daß bei tieferen Temperaturen (bis gegen ca. 140 °) die rhombische Form stabiler sein muß, während bei höheren Temperaturen offenbar die monokline Modifikation eindeutig beständiger ist. Hiermit lassen sich die bei den Gerhardtit-Synthesen beobachteten Verhältnisse zwanglos erklären:

Bei Temperaturen von Zimmertemperatur bis ca. 140 °C entsteht bei allen relativ rasch ablaufenden Methoden die monokline Modifikation metastabil (Stufenregel!). Infolge sehr geringer Energieunter-

schiede zwischen den beiden Formen ist die Umwandlungstendenz besonders bei Temperaturen unter  $100^{\circ}$  sehr stark gehemmt (vor allem, wenn Keime der rhombischen Form fehlen). Nur sehr langsame Verfahren, besonders nach p), zum Teil auch topochemische Umsetzungen nach m) oder die Oxydation von grobkristallinem Cuprit nach l) ermöglichen die Bildung der rhombischen Form wenigstens teilweise. Auf diese Art erklärt sich die Entstehung des Minerals Gerhardtit in der Oxydationszone der Kupfererze (bes. auf Cuprit), da der Natur sehr viel längere Zeiten zur Verfügung stehen.

Sehr interessant ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß wir durch sehr eingehende Analyse der Röntgendiagramme einzelner, vorsichtig gepulverter Kriställchen des natürlichen Gerhardtits von Kalabi (Jadotville/Katanga) mehrere, allerdings sehr schwache Reflexe der monoklinen Form eindeutig feststellen konnten ( $11\bar{1}$ ,  $121$ ,  $20\bar{2}$ ,  $122$  und andere). Es ist sehr wahrscheinlich, daß in natürlichen wie in synthetischen Produkten rhombische und monokline Schichten im selben „Kristall“ vorliegen können. Dies dürfte ein wesentlicher Grund für die unvollständige Umwandlung monoklin—rhombisch bei tieferen Temperaturen sein. Das Fehlschlagen aller Versuche, die rhombische Modifikation bei höheren Temperaturen (eigene Versuche bis  $340^{\circ}$ ) künstlich herzustellen, wird verständlich, da dann die monokline Form direkt als stabile Phase entsteht.

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT möchten wir für sein Interesse an dieser Arbeit und für die Durchsicht des Manuskriptes bestens danken. Dem Museum National d'Histoire Naturelle in Paris und dem Kon. Museum van Belgisch Congo, Tervuren (Belgien) verdanken wir die Überlassung von Gerhardtit-Proben.