

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°C) according to density and reaction data, while at higher temperatures (between about 140°C and 340°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 Syntheseerfahrungen scheint die rhombische Form bei tieferen Temperaturen (unter ca. 140°C), die monokline Form bei höheren Temperaturen (ca. 140 bis 340°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 PENFIELD¹ näher untersucht und als orthorhombisch erkannt. Sie stellten fest, daß die unter anderem besonders von GERHARDT² 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 KOHLER³ bestimmt:

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

TOUSSAINT⁴ 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 PENFIELD¹ bzw. THOREAU⁵ ist gut. Die Elementar-

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

² 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 salpétrigsäure Salze. *J. prakt. Chem.* **39** (1846) 136–143.

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

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

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

