

NOTIZEN

Hochdrucksynthese von Kupfer(II)-Carbonat

High Pressure Synthesis of Cupric Carbonate

HARTMUT EHRHARDT, WILHELM JOHANNES und
HINRICH SEIDELInstitut für Anorganische Chemie und Mineralogisches
Institut der Technischen Universität Hannover(Z. Naturforsch. **28b**, 682 [1973]; eingegangen am 18. Juni 1973)

Copper carbonates

Während die basischen Carbonate des zweiwertigen Kupfers, Malachit und Azurit, seit langem bekannt sind, ist die Darstellung der neutralen Verbindung CuCO_3 bis heute nicht beschrieben worden. Auch die Angaben von PISTORIUS¹ über ein rhomboedrisches Kupfer(II)-Carbonat, das im Gemisch mit anderen Stoffen vorliegen sollte, erwiesen sich nach unseren Untersuchungen als nicht stichhaltig.

Im Rahmen unserer Hochdrucksynthesen von Carbonaten haben wir vor einiger Zeit über die Darstellung von $\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$ aus einer Ti_2CO_3 -Schmelze berichtet², es gelang jedoch nicht, auf diesem Wege das einfache CuCO_3 darzustellen. Deshalb wurden Hochdruckversuche in einer von JOHANNES³ modifizierten Piston-Zylinder-Apparatur durchgeführt. Als Ausgangssubstanzen dienten zunächst Azurit und Malachit. Diese wurden in einer Goldkapsel auf eine Schicht von Silberoxalat gegeben und in der verschlossenen Kapsel in die Druckapparatur gebracht. Charakteristische Reaktionsbedingungen waren ein Druck von $20 \text{ kb} \pm 1 \text{ kb}$ und eine Temperatur von $500^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ über eine Zeitdauer von etwa 21 Stdn. Die Proben temperatur wurde mit Ni/CrNi-Thermoelementen gemessen. Eine Druckkorrektur der Thermospannung wurde nicht vorgenommen. Nach Abschalten des Heiz-

stromes erfolgte im Bereich von 500°C bis 300°C eine Abkühlung von ca. $30^\circ\text{C}/\text{sec}$. Gleichzeitig sank der Druck um einige kb. Die Presse wurde bei Raumtemperatur entlastet.

Bei den gewählten Reaktionsbedingungen zersetzt sich das $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ unter Bildung von CO_2 und metallischem Ag. Das Carbonat fällt als graues Kristallpulver an. Die chemische Analyse entspricht der Zusammensetzung CuCO_3 .

Die direkte Umsetzung von Kupfer(II)-Oxid CuO mit CO_2 führt bei gleichen Reaktionsbedingungen ebenfalls zur Bildung von CuCO_3 . In der Versuchszeit von 21 Stdn. erfolgte jedoch nur ein teilweiser Umsatz. Röntgenaufnahmen zeigten noch unumgesetztes Oxid neben neugebildetem Carbonat. Die Ausbeute an CuCO_3 wird durch die Anwesenheit von H_2O -Spuren erhöht.

Vorläufige röntgenographische Untersuchungen des neuen Carbonats ergeben aufgrund von Guinier-Aufnahmen eine monokline Symmetrie mit den Gitterkonstanten

$$a_0 = 7,030 \text{ \AA}, b_0 = 4,494 \text{ \AA}, c_0 = 6,092 \text{ \AA}, \beta = 101^\circ 21'$$

Aufgrund der Röntgendaten kommen die Raumgruppen

$$Pc = C_s^2 \text{ oder } P2_1 = C_2 \text{ in Frage.}$$

Das Infrarotspektrum von CuCO_3 zeigt für das CO_3^{2-} -Anion folgende Banden (Angaben in cm^{-1}): 1460 und 1420 (asymmetrische Valenzschwingung ν_3), 1090 (symmetrische Valenzschwingung ν_1), 860 (Deformationsschwingung aus der Ebene ν_2), 760 und 743 (Deformationsschwingung in der Ebene ν_4). Aus den Aufspaltungen von ν_3 und ν_4 sowie aus der IR-Aktivität von ν_1 ergibt sich für das Anion die Lagesymmetrie C_s . Von den beiden möglichen Raumgruppen ist somit Pc die wahrscheinlichere.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung unserer Untersuchungen.

¹ C. W. F. T. PISTORIUS, *Experientia* [Basel] **16**, 447 [1960].

² H. SEIDEL u. R. LEMOR, *Z. Naturforsch.* **26b**, 1193 [1971].

³ W. JOHANNES, *Neues Jahrb. Mineralogie Monatsh.* 1973, 337.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. SEIDEL, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, D-3000 Hannover 1, Callinstr. 46, Eingang 5.