

## 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  $\text{CuCO}_3$  bis heute nicht beschrieben worden. Auch die Angaben von PISTORIUS<sup>1</sup> 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  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$ -Schmelze berichtet<sup>2</sup>, es gelang jedoch nicht, auf diesem Wege das einfache  $\text{CuCO}_3$  darzustellen. Deshalb wurden Hochdruckversuche in einer von JOHANNES<sup>3</sup> 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  $500^\circ\text{C}$  bis  $300^\circ\text{C}$  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 zerfällt sich das  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  unter Bildung von  $\text{CO}_2$  und metallischem Ag. Das Carbonat fällt als graues Kristallpulver an. Die chemische Analyse entspricht der Zusammensetzung  $\text{CuCO}_3$ .

Die direkte Umsetzung von Kupfer(II)-Oxid  $\text{CuO}$  mit  $\text{CO}_2$  führt bei gleichen Reaktionsbedingungen ebenfalls zur Bildung von  $\text{CuCO}_3$ . In der Versuchszeit von 21 Stdn. erfolgte jedoch nur ein teilweiser Umsatz. Röntgenaufnahmen zeigten noch unumgesetztes Oxid neben neugebildetem Carbonat. Die Ausbeute an  $\text{CuCO}_3$  wird durch die Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$ -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

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

Das Infrarotspektrum von  $\text{CuCO}_3$  zeigt für das  $\text{CO}_3^{2-}$ -Anion folgende Banden (Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ ): 1460 und 1420 (asymmetrische Valenzschwingung  $\nu_3$ ), 1090 (symmetrische Valenzschwingung  $\nu_1$ ), 860 (Deformationsschwingung aus der Ebene  $\nu_2$ ), 760 und 743 (Deformationsschwingung in der Ebene  $\nu_4$ ). Aus den Aufspaltungen von  $\nu_3$  und  $\nu_4$  sowie aus der IR-Aktivität von  $\nu_1$  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.

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

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

<sup>3</sup> 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.