

Short Communications

Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 500 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible; and proofs will not generally be submitted to authors. Publication will be quicker if the contributions are without illustrations.

Acta Cryst. (1950). 3, 472

Zur Kristallographie des monoklinen, basischen Kupfernitrates, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. I.* Von W. NOWACKI und R. SCHEIDEGGER. Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre des Mineralogisch-petrographischen Institutes der Universität, Bern, Schweiz

(Eingegangen am 15. Mai 1950)

Von den basischen Kupfersalzen (Feitknecht, 1940) sind bis jetzt die vollständigen Strukturen des natürlichen Atakamites $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Thoreau & Verhulst, 1938; Brasseur & Toussaint, 1942; Wells, 1949) und des basischen Kupferbromides (Aebi, 1948) bekannt; vom Paratakamit (Frondel, 1950) nur Gitterkonstanten und Kristallklasse ($D_{3d} - \bar{3}2/m$). Auf Grund chemischer Untersuchungen (Tobler, 1949) wird vermutet, dass das basische Kupfernitrates $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ eine ähnliche Schichtstruktur wie das Bromid aufweist. Es wurde daher mit einer Strukturanalyse des Nitrates begonnen. Dieses kommt in einer orthorhombischen Form, als natürliches Mineral Gerhardtit, und in einer monoklinen Form vor. Die folgenden Untersuchungen beziehen sich auf die monokline, synthetisch erhaltene Modifikation.

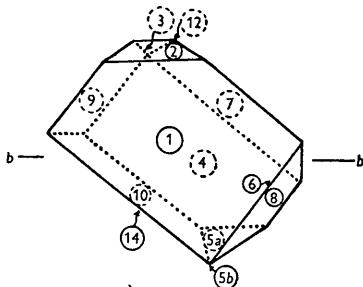


Fig. 1. Kristall des monoklinen, basischen Kupfernitrates, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Die zur Untersuchung verwendeten Kristalle entstanden durch Erhitzen von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ mit metallischem Kupfer im Bombenrohr. Eine 1-normale $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wurde mit gereinigtem metallischen Kupfer im Bombenofen während 4 Tagen auf 150°C . erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion war die vorher blaue Lösung farblos und beim Öffnen des Rohres entwichen nitrose Gase. Die grünblauen, blättchenförmigen Kristalle bildeten sich gerade auf der Oberfläche der Lösung.

Die Beobachtung u. d. M. zeigt optisch positiven Charakter mit n_γ normal zur Blättchenebene ($=001$), geneigte Dispersion ($n_\beta \parallel b$) $\rho < v$, Winkel einer optischen Achse mit der Normalen zu $(001) \approx 42^\circ$ (Wells & Penfield, 1885; $\approx 40^\circ$) und Pleochroismus $\parallel b$ grün, $\perp b$ blau.

Ein Kristall (Fig. 1) der ungefähren Grösse $0.8 \times 0.3 \times 0.05$ mm. wurde am Zweikreisgoniometer vermessen. Die Reflexe waren meist schwach und diffus und lieferten

die in Tabelle 1 angegebenen (ϕ, ρ) -Werte, wobei die b -Achse als vertikal angenommen wurde und $\phi_{001} = 0$ ist. Aus der Stereoprojektion ergibt sich die Kristallklasse zu $C_{2h} - 2/m$ mit dem Achsenverhältnis

$$a:b:c = 0.9287:1:1.1137, \quad \beta = 94^\circ 30' \pm 6',$$

während Wells & Penfield (1885) den Wert

$$a:b:c = 0.9190:1:1.1402, \quad \beta = 94^\circ 33'$$

erhalten haben. Vom basischen Kupfernitrates wurden Pulver-, Dreh-, Schiebold-Sauter- und Weissenberg-Aufnahmen mit Fe-, Cu- und Mo-Strahlung hergestellt, welche die Gitterkonstanten

$$a = 5.576 \pm 0.002, \quad b = 6.050 \pm 0.002, \quad c = 6.896 \pm 0.003 \text{ \AA.},$$

$a:b:c = 0.9257:1:1.1397$ ($\beta = 94^\circ 30' \pm 6'$ aus morphologischen Messungen) in mittlerer Übereinstimmung mit unseren Daten und denjenigen von Wells & Penfield lieferten.

Tabelle 1. (ϕ, ρ) -Werte

Flächennummer	Form	ϕ	ρ
1, 4	001	$0^\circ 00'$	$89^\circ 56'$
Anderer Kristall	100	$85^\circ 30'$	$89^\circ 56'$
3, 5b	101	$131^\circ 22'$	$89^\circ 56'$
2, 5a	10 $\bar{1}$	$48^\circ 44'$	$89^\circ 56'$
7, 8, 9, 14	111	$127^\circ 05'$	$53^\circ 26'$
10	$\bar{1}11$	$53^\circ 48'$	$48^\circ 03'$

Auf den Pulver-, Dreh- und Schiebold-Sauter-Aufnahmen waren von den Reflexen (hkl), ($h0l$) alle Ordnungen, von ($0k0$) hingegen nur diejenigen mit $k = 2n$ vorhanden, was auf die Raumgruppe $C_{2h}^2 - P2_1/m$ ($C_2^2 - P2_1$) schliessen lässt. Auf normalen Weissenbergdiagrammen ($0kl$) war der Reflex (030) sehr schwach vorhanden (4 h. Expositionszeit), bei analogen ($hk0$)-Diagrammen mit 12 und 24 h. nicht auffindbar. Eine Schwenk-Weissenberg-Aufnahme ($hk0$) (15 h., Schwenkwinkel $\approx 10^\circ$ statt 240°), entsprechend 360 h. Belichtungszeit bei einer normalen Weissenberg-Aufnahme, zeigte (030) als sicher zwischen (020) und (040) vorhanden. Eine Erklärung für die Existenz dieses Reflexes (030), der bei $C_{2h}^2 - P2_1/m$ nicht vorhanden sein sollte und beim basischem Kupferbromid auch fehlt (Aebi, 1948), steht vorläufig noch aus. Die ganze Strukturanalyse wird fortgesetzt.

Wir danken Herrn Prof. W. Feitknecht für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stetes Interesse an derselben, Herrn H. Bürki für die Herstellung der Weissenberg-Aufnahmen, sowie der 'Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der Bernischen Hochschule' für Unterstützung bestens.

* Mitteilung Nr. 55 von W. Nowacki und Mitarbeitern.

Literatur

- AEBI, F. (1948). *Helv. chim. Acta*, **31**, 369.
 BRASSEUR, H. & TOUSSAINT, J. (1942). *Bull. Soc. Sci. Liège*, **10**, 555.
 FEITKNECHT, W. (1940). *Kolloidzshr.* **92**, 257.
 FRONDEL, C. (1950). *Miner. Mag.* **29**, 34.
 THOREAU, J. & VERHULST, J. (1938). *Bull. Acad. Belg. Cl. Sci.* **24**, 716.

Acta Cryst. (1950). **3**, 473

Structures des boroferrites. Par E. F. BERTAUT, *Laboratoire d'Électrostatique et de la Physique du Métal, Institut Fourier, Place du Doyen Gosse, Grenoble, Isère, France*

(Reçu le 27 avril 1950)

A la suite des travaux de Andrieux & Weiss (1944) et de Chevalier, Mathieu & Girard (1948) sur la synthèse et les propriétés de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{FeO}$ nous avons récemment démontré par synthèse en collaboration avec Bochirol et Blum (Bertaut, Bochirol & Blum, 1950) l'existence de deux séries de boroferrites de formules générales $A,4MO$ ($A = \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ et $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ et Cu) et $A,2MO$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ et Mg). Nous avons déterminé leurs paramètres et groupes spaciaux qui sont respectivement $D_{2h}^{24} - Pbam$ et $D_{2h}^{16} - Pnam$. Dans la publication de leurs structures nous avons été devancés par le travail de Takéuchi, Watanabé & Ito (1950) sur la constitution de la warwickite et de la ludwigite I, car les boroferrites leur sont isomorphes. Une description détaillée des structures est donc superflue.

Au point de vue de la schématisation cristallographique il est cependant avantageux de considérer les séries $A,4MO$ et $A,2MO$ comme principales et d'envisager la warwickite et la ludwigite I comme cas particuliers de substitution. C'est ainsi que la ludwigite I de formule $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MgO} \cdot (\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ qui a été décrite par les auteurs japonais, dérive d'une ludwigite hypothétique* $A,4\text{MgO}$ se rangeant aisément dans la première série. Remarquons à ce sujet que le composé correspondant de la deuxième série $A,2\text{MgO}$ existe en très beaux cristaux pseudoquadratiques, les faces (110), les plus développées, faisant entre elles un angle $\alpha = 91^\circ 2'$. C'est probablement cette forme que Groth (1906-19, t. 2, p. 751) décrit cristallographiquement ($\alpha = 90^\circ 40'$). Nous l'appellerons la ludwigite II.

Dans la série $A,2MO$ la somme des valences des cations métalliques est dix comme dans la warwickite, $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot 3\text{MgO}$, isostructurale. Les boracites admettent donc des remplacements isomorphiques respectant le réseau d'oxygène.

Dans les boroferrites on ne peut exclure *a priori* la présence de l'ion Fe^{+++} sur plusieurs sites cristallographiques possibles. On sait en effet que dans les ferrites de $\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, très voisins du type spinelle inverse (Verwey & Heilmann (1947); Bertaut (1950) l'ion Fe^{+++} peut occuper deux sortes de sites cristallographiques au lieu d'un seul comme dans les spinelles normaux. Il est en général impossible de différencier les positions de Fe de celles de $\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$, de pouvoirs diffusants très voisins; mais en employant la radiation $K\alpha$ du cobalt, voisin de l'arête

* Nous n'avons pas réussi à la préparer dans les proportions stoechiométriques.

- TOBLER, A. (1949). Dissertation, Bern.
 WELLS, A. F. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 175.
 WELLS, H. L. & PENFIELD, L. S. (1885). *Amer. J. Sci.* **30**, 50 (Ref. in *Z. Krystallogr.* **11**, 303 (1886) und HINTZE, C., *Handbuch der Mineralogie*, Bd. 1, Abt. 3, erste Hälfte, S. 2743. Berlin und Leipzig: de Gruyter).

d'absorption $K\alpha$ du fer, la hauteur des pics de l'atome de fer est dépréciée de 25-35 % dans la synthèse de Fourier. La Fig. 1(a) schématise l'enchaînement des octaédres et triangles d'oxygène dans $A,4MO$, en projection suivant c . L'élément bivalent M occupe les sites d'une maille à faces centrées et en plus la position (0, 0.224, 0.5) tandis que l'ion Fe se trouve toujours en (0.25, 0.114, 0). (La maille diffère de celle des savants japonais par une translation de $\frac{1}{2}a$.) Cette disposition est d'ailleurs la plus favorable au point de vue de la saturation des valences v_j des oxygènes. L'écart quadratique moyen de la valence deux de l'oxygène est $\epsilon = \Sigma(2 - v_j)^2 / \Sigma_j = 0.04$ tandis que dans une disposition où Fe serait situé sur les axes binaires, par exemple, on aurait $\epsilon = 0.10$.

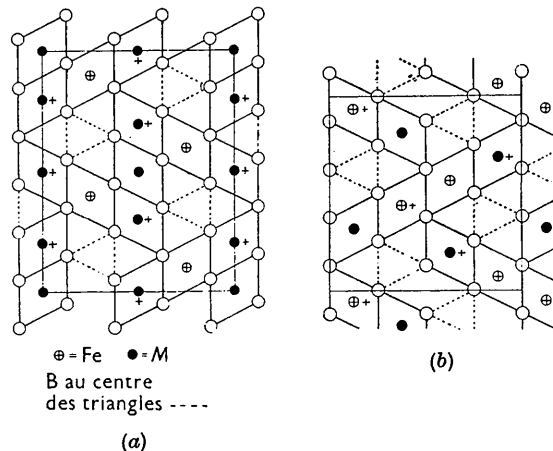


Fig. 1. (a) $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MO}$, (b) $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MO}$. Les cations métalliques marqués + ont une cote supérieure de 0.5 c à celle des autres.

Quant à la série $A,2MO$ (Fig. 1(b)) on peut assigner dans la ludwigite II ($M = \text{Mg}$) à Fe la position (0.11, 0.058, 0.750) et à Mg la position (0.375, 0.19, 0.250) comme le montre l'apparition nette de certaines raies telles que (110) qui seraient d'intensités sensiblement nulles dans la structure inverse. Cette position est encore préférable au point de vue de la saturation des valences. On a $\epsilon = 0.07$ pour cette structure et $\epsilon = 0.10$ pour la structure inverse.

Le fait que nous n'avons pu réaliser la synthèse d'aucun boroferrite de Zn mérite quelque attention. Déjà dans les ferrites, Zn diffère nettement des ions $\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}^{++}$, car Zn forme un spinelle normal où Zn s'entoure d'un