

## THERMOCHEMISCHE, KRISTALLOGRAPHISCHE UND INFRAROTUNTERSUCHUNGEN AN CALCIUMKUPFERHYDROXYCHLORID-HYDRATEN

E. ERDÖS, E. DENZLER und H. ALTORFER

*Abteilung Forschung und Entwicklung, Gebrüder Sulzer Aktiengesellschaft, Winterthur (Schweiz)*

(Eingegangen am 2 Oktober 1980)

### ABSTRACT

Copper immersed in 1 N CaCl<sub>2</sub> solution containing NH<sub>3</sub> corrodes in the presence of oxygen with the formation of blue crystals of the compound 4 Cu(OH)<sub>2</sub> · CaCl<sub>2</sub> · 3.5 H<sub>2</sub>O. The unit cell is tetragonal with  $a = 9.392 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.077 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1.605$ ;  $Z = 4$ . The calculated density is 2.818 g cm<sup>-3</sup> and the observed density 2.80 g cm<sup>-3</sup> at 22°C. The crystallographic aspect is  $P4_2^{**}$ . Heating up to 400°C results in stepwise decomposition without sharp separation of the steps. The first step (165°C) gives 4 Cu(OH)<sub>2</sub> · CaCl<sub>2</sub> · 0.5 H<sub>2</sub>O, tetragonal body centered,  $a = 9.34_2 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.53_3 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0.806_4$ . The second step (215°C) gives CuO + 2 Cu(OH)<sub>2</sub> · CuO · CaCl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, cubic primitive (pseudocubic?)  $a = 5.74 \pm 0.017 \text{ \AA}$  and the third step (260°C): 4 CuO + CaCl<sub>2</sub>.

The first and the third step rehydrate in air at ambient temperature, the first step to the original material and the 3rd step to CuO + 3 Cu(OH)<sub>2</sub> · CaCl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O. This compound is hexagonal  $a = 6.66_3 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.81_5 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0.872_7$ .

The decomposition process is characterized by pseudomorphosis. At least for the first decomposition step, a topotaxial relationship is assumed.

Diffraction and infrared data of the different compounds are given.

### ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Korrosion von Kupfer in NH<sub>3</sub> haltiger 1 N CaCl<sub>2</sub> Lösung kommt es in Gegenwart von Sauerstoff zur Bildung blauer Kristalle der Verbindung 4 Cu(OH)<sub>2</sub> · CaCl<sub>2</sub> · 3,5 H<sub>2</sub>O. Deren Elementarzelle ist tetragonal  $a = 9,392 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,077 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,605$ . Für  $Z = 4$  beträgt die berechnete Dichte 2,818 g cm<sup>-3</sup>, gemessen wurde 2,80 g cm<sup>-3</sup>. Der Aspekt im Kristallsystem ist  $P4_2^{**}$ . Beim Erhitzen bis 400°C tritt ein mehrstufiger Zerfall unter Abgabe von Wasser ein, dessen Stufen jedoch nicht scharf getrennt sind: 1. Stufe (165°C): 4 Cu(OH)<sub>2</sub> · CaCl<sub>2</sub> · 0,5 H<sub>2</sub>O, Kristalle tetragonal-raumzentriert,  $a = 9,34_2 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,53_3 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,806_4$ . 2. Stufe (215°C): CuO + 2 Cu(OH)<sub>2</sub> · CuO · CaCl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O primitiv-kubisches (pseudokubisches?) Gitter,  $a = 5,74 \pm 0,017 \text{ \AA}$ . 3. Stufe (260°C) 4 CuO + CaCl<sub>2</sub>. Die erste und die dritte Stufe rehydratisieren bei Lagerung an Luft, und zwar die erste Stufe zurück zum Ausgangsprodukt und die dritte Stufe zu CuO + 3 Cu(OH)<sub>2</sub> · CaCl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O. Letztere Verbindung hat ein hexagonales Kristallgitter  $a = 6,66_3 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,81_5 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,872_7$ . Der Zersetzungsprozess geht unter Pseudomorphose vor sich. Topotaxie wird mindestens für den ersten Zersetzungsschritt angenommen. Beugungsreflexe und Infrarotspektren der erwähnten Verbindungen (4000–800 cm<sup>-1</sup>) sind tabelliert.

## EINLEITUNG

Calciumkupfer(II)hydroxychloride werden vornehmlich in der Patentliteratur (z.B. Lit. 1 und 2) als antikryptogame Mittel beschrieben. Über ihre kristallographischen, optischen und thermochemischen Eigenschaften ist jedoch wenig bekannt. Willaume und Binder [3] machen Angaben zur Ultraviolett-Absorption der Verbindung  $3 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Fontana und Fabbri [4] haben das Infrarotspektrum von  $3 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2$  untersucht und finden eine vom Atacamit  $3 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CuCl}_2$  abweichende Struktur. Fratini und Fumasoni [5] haben die Verbindung  $3 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  hergestellt und gaben ein nicht indiziertes Diffraktogramm wieder. In der Thermoanalyse (TGA/DTA) beobachten sie einen einstufigen Zerfall mit einem Maximum bei  $350^\circ\text{C}$  in  $3 \text{ CuO} + \text{CaCl}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O}\uparrow$ . Ah-Dong Leu et al. [6] synthetisierten nach einem Verfahren von Feitknecht und Maget [7]  $4 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ . Diese Verbindung zersetzt sich einstufig bei  $360^\circ\text{C}$  in  $4 \text{ CuO} + \text{CaCl}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O}\uparrow$ .

## HERSTELLUNG

Unsere eigenen Synthese-Versuche gingen von Lit. 7 aus. Späne aus Elektrolytkupfer wurden in einer wässrigen Lösung von 500 ml 1 N  $\text{CaCl}_2$  + 10 ml  $\text{NH}_3$  aq. conc. im Sauerstoffstrom bei Raumtemperatur korrodiert. Nach 350 h waren auf der Metalloberfläche und den Wänden des Glasgefäßes dunkelblaue Kristalle abgeschieden. Diese wurden isoliert, mit Wasser und Aethanol gewaschen und bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknet. Das Aussehen der Kristalle

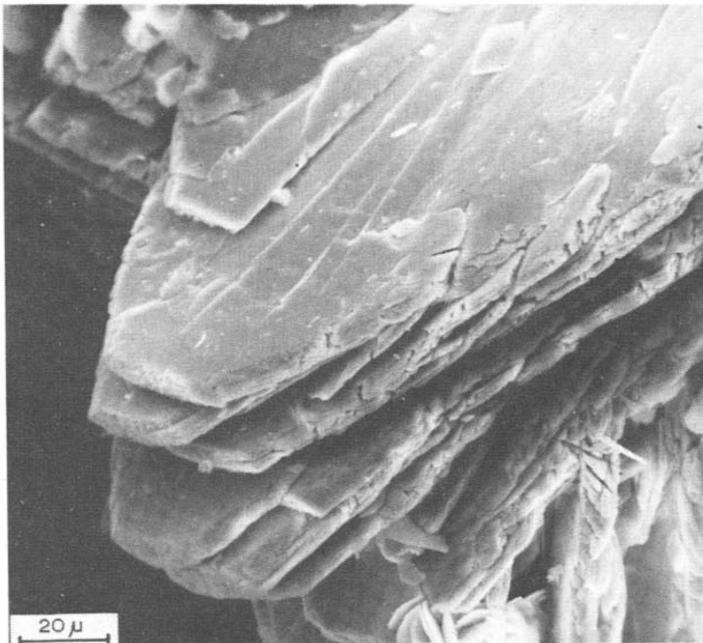


Abb. 1.  $4 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$  synthetisiert.

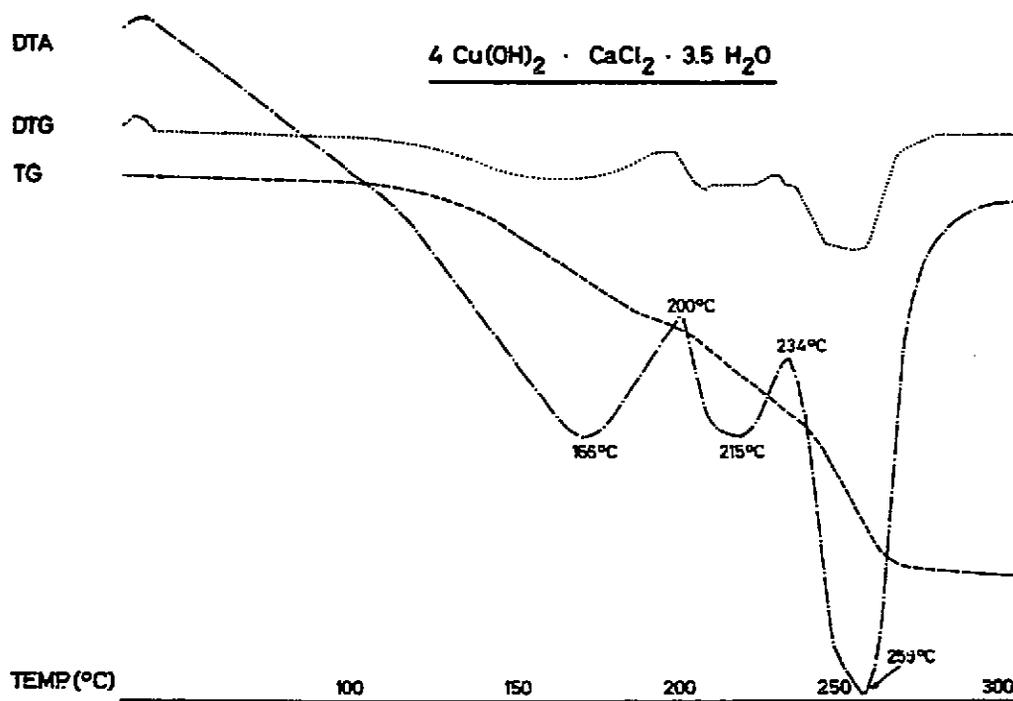


Abb. 2. Thermoanalyse in Argon.  $dT/dt = 4^\circ\text{C min}^{-1}$ .

war plättchenförmig (Abb. 1)\*. Mit energiedispersiver Röntgenanalyse konnten Cu, Ca und Cl nachgewiesen werden.

#### CHEMISCHE ANALYSE UND DICHTEBESTIMMUNG

Cu $\bar{x}$ = 44,75%	$s = 1,15\%$	$n = 4$
Ca $\bar{x}$ = 7,55%	$s = 0,31\%$	$n = 4$
Cl $\bar{x}$ = 13,20%	$s = 0,75\%$	$n = 3$

Gewichtsverlust bei Erhitzen auf  $400^\circ\text{C}$  23,0–24,1%.

Dichte gemessen bei  $22^\circ\text{C}$ :  $2,80 \text{ g cm}^{-3}$ .

Die Analysenwerte kommen einer Formel  $4 \text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$  sehr nahe; für diese ergeben sich die folgenden theoretischen Werte: Cu 45,04%, Ca 7,22%, Cl 12,57%, Gewichtsverlust 23,95% (bei Zerfall in  $4 \text{CuO} + \text{CaCl}_2 + 7,5 \text{H}_2\text{O}\uparrow$ ).

$4 \text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$  ist als eine Idealformel zu betrachten, wobei von Präparat zu Präparat das Verhältnis Cu: Ca und der Wassergehalt etwas schwanken kann.

\* Aufnahme mit Stereoscan MkIIA (Cambridge Instruments).

## THERMOCHEMISCHES VERHALTEN

Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse der Thermoanalyse (Mettler Thermoanalyser I,  $dT/dt = 4^\circ\text{C min}^{-1}$ , Referenz  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Argon). Die Zersetzung beginnt bei ca.  $120^\circ\text{C}$  und erfolgt in 3 Stufen. Die Plateaus des Thermogramms sind stark geneigt und die Reaktionen demnach nicht scharf getrennt.

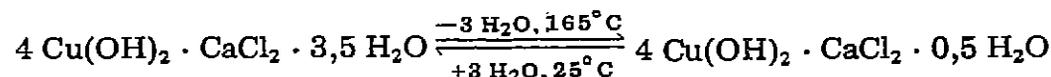
	Gewichtsverlust (%)	
	gemessen	berechnet
4 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ (blau)		
$165^\circ\text{C}$ ↓ $-3 \text{H}_2\text{O}$	9,74	9,58
4 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ (dunkelgrün)		
$215^\circ\text{C}$ ↓ $-1,5 \text{H}_2\text{O}$	4,75	4,79
$\text{CuO} + 2 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (schwarz)		
$260^\circ\text{C}$ ↓ $-3 \text{H}_2\text{O}$	9,41	9,58
4 $\text{CuO} + \text{CaCl}_2$ (schwarz)		

Das Endprodukt der Zersetzung  $4 \text{CuO} + \text{CaCl}_2$  ist an normaler feuchter Luft nicht beständig. Es tritt Rehydratisierung ein mit einer Gewichtszunahme von 16,78%. Dies entspricht der Aufnahme von 4 Molekülen Wasser (berechneter Wert 16,79%). Aufgrund röntgenographischer Untersuchungen (siehe unten) lautet die Reaktion der Rehydratisierung



Die Thermoanalyse des Gemisches  $\text{CuO} + 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  führt zu einstufiger Zersetzung bei  $250^\circ\text{C}$ .

Die erste Stufe der Rehydratisierung



ist bei Raumtemperatur an feuchter Luft reversibel, wie durch Röntgenbeugung und Infrarotspektrum gefunden wurde.

## RÖNTGENBEUGUNG

Die Untersuchungen wurden mit einer Guinier—de Wolff Kamera (ENRAF—Nonius II) und  $\text{CuK}_\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ) ausgeführt. Zusätzliche Aufnahmen erfolgten mit  $\text{CrK}_\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 2,2910 \text{ \AA}$ ).



Die Reflexe dieser Verbindung können auf ein tetragonales Gitter indiziert werden,  $a = 9,392 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,077 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,605$ . Die berechnete Dichte

TABELLE 1

Indizierte Reflexe von  $4 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$ 

<i>I</i>	<i>d</i> (Å) beobachtet	<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å) berechnet	Calumetit [12] $\text{Cu(OH, Cl)}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	
				<i>I</i>	<i>d</i> (Å)
20	9,40	100	9,392		
100	7,54	002	7,539	100	7,50
20	6,08	111	6,078		
40	4,48	201	4,484		
10	4,196	210	4,200		
40	3,777	004	3,769	50	3,76
40	3,428	203	3,431	30	3,42
70	3,320	220	3,321	30	3,30
10	3,128	300	3,131		
80	3,037	222	3,039	60	3,02
10	2,917	311	2,914		
10	2,768	312	2,763		
10	2,554	313	2,557		
90	2,492	224	2,492	80	2,481
70	2,348	400	2,348	30	2,341
10	2,276	410	2,278		
30	2,242	402	2,242		
40	2,080	421	2,080		
10	2,003	226	2,004		
40	1,993	404	1,993	30	1,993
10	1,958	207	1,958		
20	1,938	423	1,938		
10	1,886	008	1,885		
10	1,878	500/430	1,878		
10	1,743	317/520	1,744/1,744		
40	1,716	406	1,716	30	1,709
60	1,660	440	1,660	20	1,656
40	1,640	228	1,639	20	1,635
50	1,621	442	1,621		
30	1,557	601	1,557		
20	1,520	444	1,519		
40	1,485	620	1,485		
30	1,470	408	1,470	20	1,465
50	1,457	622	1,457		
50	1,381	624	1,382	20	1,378
20	1,373	2210	1,373		
20	1,278	626	1,278		
20	1,270	635	1,270		
		4010	1,269		
20	1,262	643	1,261		
20	1,258	4110	1,257		
		0012	1,256		
30	1,247	448	1,246		
		3310	1,246		
40	1,174	800	1,174		
		2212	1,175		
20	1,166	628	1,166		
20	1,160	802	1,160		

beträgt  $2,818 \text{ g cm}^{-3}$ .  $Z = 4$  (Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle). Tabelle 1 enthält die Liste der beobachteten und berechneten Reflexe.

### Überlegungen zur Raumgruppe

Die beobachteten Reflexe entsprechen folgenden Auslöschungsregeln:  $hkl = P$ ,  $hk0 = P$ ,  $Okl = P$ ,  $hhl = P$ ,  $Ok0 = 1n$ ,  $hk0 = 1n$ ,  $00l = 2n$  demnach ist der Aspekt  $P4_2^{**}$ . Als Raumgruppen kommen  $P4_222$ ,  $P4_2m$  und  $P4_2$  in Frage.

Es ist dabei zu beachten, dass bei frischen Präparaten fast alle Reflexe (Ausnahme  $d = 9,40 \text{ \AA}$ ) auf ein tetragonal-raumzentriertes Gitter  $a'$  und  $c'$  zu indizieren sind, wobei  $a' = a/2$  und  $c' = c$ . Die anderen Reflexe, die das grössere, primitive Gitter verlangen, sind erst bei älteren, über einen Monat gelagerten Präparaten deutlich sichtbar. Sie sind jedoch alle sehr schwach und diffus.

### RÖNTGENBEUGUNG BEI ERHÖHTER TEMPERATUR BZW. VON WÄRMEBEHANDELTEM MATERIAL (Abb. 3)

Mit einer Guinier—Huber Kamera und  $\text{CuK}_\alpha$  Strahlung wurden die Zersetzungs Vorgänge bei erhöhter Temperatur auch röntgenographisch verfolgt. Dabei erhielten wir die Pulverdiagramme der aus dem Thermogramm ersichtlichen Zwischenstufen. Wurde die Ausgangssubstanz, d.h.  $4 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$  je 1 h auf  $165^\circ \text{C}$  bzw. auf  $215^\circ \text{C}$  erhitzt, so ergaben sich die gleichen Diagramme.

(1) Zwischenstufe  $4 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ . Tetragonal-raumzentrierte Elementarzelle  $a = 9,34_2 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,53_3 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,806_4$ . Beobachtete und berechnete Reflexe sind in Tabelle 2 aufgeführt. Nach 6 Tagen an Luft hat eine Rehydratisierung zu  $4 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$  stattgefunden.

(2) Zwischenstufe  $\text{CuO} + 2 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Das etwas diffuse Pulverdiagramm zeigt, dass es sich um eine Mischung von  $\text{CuO}$  (Tenorit) und einer — primitiv — kubischen (pseudokubischen?) Verbindung  $a = 5,74 \pm 0,017 \text{ \AA}$  handelt (vgl. Tabelle 3).

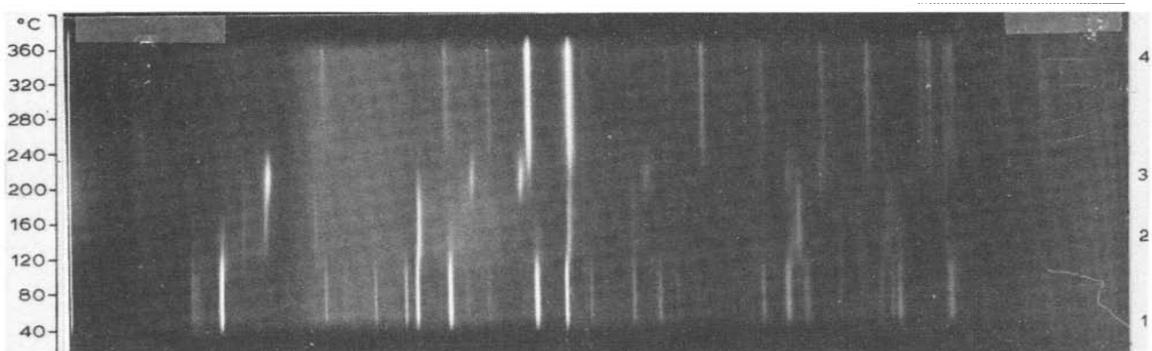


Abb. 3. Guinier—Huber Röntgenogramm. 1,  $4 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$ ; 2,  $4 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ ; 3,  $\text{CuO} + 2 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 4,  $4 \text{ CuO} + \text{CaCl}_2$ .

TABELLE 2

Indizierte Reflexe von  $4 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ 

<i>I</i>	<i>d</i> (Å) beobachtet	<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å) berechnet
40	6,60	110	6,606
60	5,87	101	5,864
30	4,68	200	4,671
100	3,306	220	3,308
20	2,956	310	2,954
90	2,336	400	2,336
30 br	2,084	420	2,089
50 br	1,654	440	1,651
80	1,636	224	1,636
40 br	1,556	600	1,557
30 br	1,518	442?	1,512
50 br	1,477	620	1,477
30 br	1,466	404	1,466

(3) Endstufe  $4 \text{ CuO} + \text{CaCl}_2$ . Das Diagramm, welches in der Hochtemperaturkamera bei  $350^\circ \text{C}$  bzw.  $400^\circ \text{C}$  aufgenommen wurde, zeigt beide Verbindungen. Bei Raumtemperatur zerfließt das hygroskopische  $\text{CaCl}_2$  sofort an Luft.

(4) Rehydratisierung der Endstufe an Luft nach 190 h bei Raumtemperatur. Wir nehmen die Bildung von  $3 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aus zwei Gründen an: (a) Gewichtszunahme (siehe oben) (b) Diffraktogramm der rehydratisierten Substanz.

TABELLE 3

Indizierte Reflexe von  $2 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CuO}$ 

<i>I</i>	<i>d</i> (Å) beobachtet	<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å) berechnet	Bemerkung
100	5,76	100	5,74	
30	3,305	111	3,314	
60	2,874	200	2,870	
10	2,750			CuO 110
90	2,570	210	2,567	
50	2,53			CuO 002/11 $\bar{1}$
80	2,327	211?	2,343	CuO 111/200
20 br	2,125			?
50	2,028	220	2,029	
10	1,865			CuO 20 $\bar{2}$
70	1,657	222	1,657	
50	1,592	320	1,592	
30 br	1,437	400	1,435	
20 br	1,39	410	1,392	

TABELLE 4

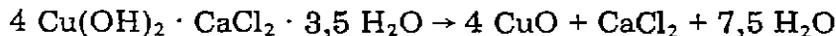
Indizierte Reflexe  $3 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

<i>I</i>	<i>d</i> (Å) beobachtet	<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å) berechnet	<i>d</i> (Å) [5]
100	5,806	001	5,815	
40	5,780	100	5,770	5,74
20	4,094	101	4,096	
30	3,333	110	3,332	3,33
40	2,906	002	2,908	2,89
80 <sub>D</sub>	2,892	111	2,891	
		200	2,885	
40	2,597	102	2,597	
90	2,581	201	2,585	2,58
60	2,049	202	2,048	2,044
10	1,938	003	1,938	
30	1,836	103	1,837	
30	1,825	301	1,826	1,835
30	1,745	212	1,745	1,743
50	1,666	220	1,666	1,666
40	1,609	203	1,609	
50	1,600	221	1,601	1,604
		310	1,600	
50 br	1,445	213	1,449	
		222	1,445	1,446
		400	1,443	
40	1,400	401	1,400	1,394
40	1,298	204	1,298	
40	1,293	402	1,292	
30	1,264	223	1,263	

Dieses ist mit dem von Fratini und Fumasoni [5] für  $3 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  angegebenen identisch, wenn auch diese Autoren keine Gitterebenenabstände, sondern nur die Diffraktometerkurve veröffentlicht haben.

Die Elementarzelle der gut kristallisierten Verbindung ist hexagonal,  $a = 6,66_3 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,81_5 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,872_7$ . Der Aspekt im Kristallsystem ist primitiv. (Liste der beobachteten und berechneten Reflexe siehe Tabelle 4.)

Die Rehydratisierung zu  $3 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  hängt von den Bedingungen der vorhergehenden Dissoziation



ab. Wird das Ausgangsprodukt 4 h auf  $430^\circ \text{C}$  erhitzt, so tritt die nachfolgende Bildung des rehydratisierten Produkts nur zögernd auf.

Ein Vergleich der Gitterkonstanten der verschiedenen Verbindungen, die sich bei Zersetzung und Rehydratation bilden, lässt auf deren nahe kristallographische Verwandtschaft schließen (Tabelle 5).

Die Form der Kristallite während der Erhitzung wurde am Rasterelektronenmikroskop\* mit Erhitzungszusatz bis  $350^\circ \text{C}$  im Vakuum verfolgt (Abb. 4). Es ist

\* Stereoscan S4.

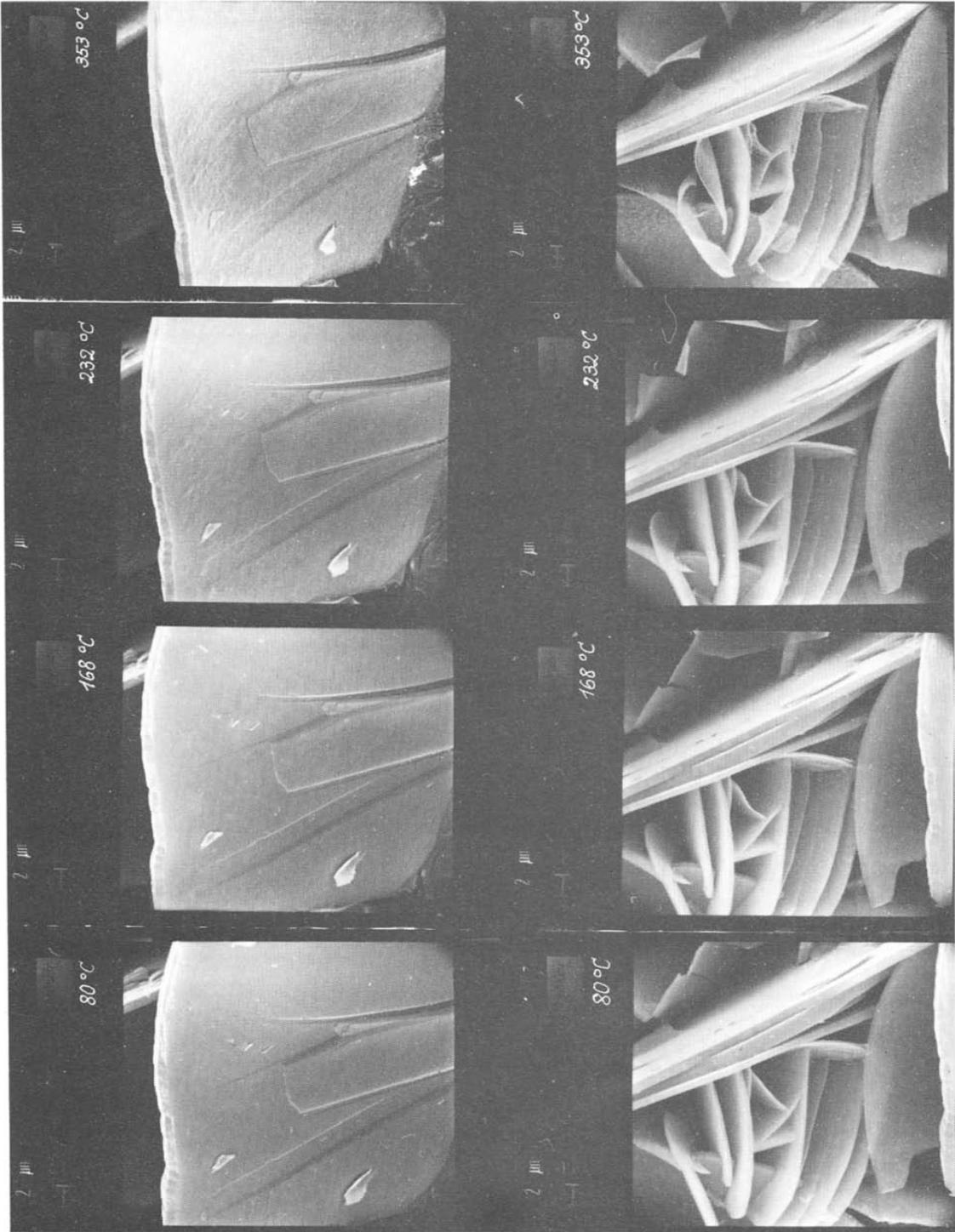


Abb. 4. Rasterelektronenmikroskop mit Heiztisch. Aufnahmen von  $4 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$  bzw. von Zersetzungsprodukten (Pseudomorphose).

TABELLE 5  
Vergleichende Tabelle der Gitterkonstanten

Verbindung	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$	Volumen (Å <sup>3</sup> )
I 4 Cu(OH) <sub>2</sub> · CaCl <sub>2</sub> · 3,5 H <sub>2</sub> O	9,392	(9,392)	15,077	90°	1329,9
II 4 Cu(OH) <sub>2</sub> · CaCl <sub>2</sub> · 0,5 H <sub>2</sub> O	9,34 <sub>2</sub> $a_{II} \sim a_I$	(9,34 <sub>2</sub> )	7,53 <sub>3</sub> $c_{II} \sim (1/2)a_I$	90°	657,43 = (1/2)1314,8
III 2 Cu(OH) <sub>2</sub> · CuO · CaCl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	5,74 $a_{III} \sim a_I \sqrt{3/8}$	5,74	5,74	90°	189,12
IV CuO	4,684 $a_{IV} \sim (1/2)a_I$	3,425	5,129	99,47°	81,16 = (1/8)649,30
V 3 Cu(OH) <sub>2</sub> · CaCl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	6,663 $a_V \sim a_I \sqrt{2}$	(6,663)	5,815	$\gamma = 120^\circ$	223,57

im Ganzen keine Veränderung der Kristalle sichtbar, doch tritt oberhalb  $\sim 200^\circ\text{C}$  eine Keimneubildung auf. Wir haben es bei der mehrstufigen Zersetzung mit einer Pseudomorphose zu tun. Inwieweit es sich um echte topotaktische Umwandlungen handelt, wird an Hand von Strukturbestimmungen zu entscheiden sein. Mindestens für den ersten Schritt  $4\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  ist Topotaxie mit grösster Wahrscheinlichkeit anzunehmen.

## INFRAROTSPEKTRUM

Von allen Produkten wurden IR Spektren (Gerät Perkin-Elmer 283, Bereich  $4000\text{--}ca. 300\text{ cm}^{-1}$ , KBr Pille) aufgenommen (Abb. 5).

Zur Bestimmung der OH und  $\text{H}_2\text{O}$  Banden wurden auch ein deuteriertes Produkt mit  $\text{D}_2\text{O}$  und  $\text{ND}_3$  hergestellt (nur  $4\text{Cu}(\text{OD})_2\text{CaCl}_2 \cdot 3,5\text{D}_2\text{O}$ ). Alle

TABELLE 6

Infrarotspektrum von  $4\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$

Intensität *	Wellenzahl $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Deuteriert ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$
mst	3620	2680	1,35
s (S)	3610	2670	1,35
mst	3580	2645	1,35
ms (S)	3490		
st	3440	$\nu_{\text{OH}}, \nu_{\text{H}_2\text{O}}$	1,34
st	3360	2480	1,35
st	3155	2355	1,34
st	3120	2330	1,34
ss (S)	2940		
m	2090	$\delta_{\text{H}_2\text{O}} + \rho_{\text{H}_2\text{O}}$	1,37
ms (S)	1660	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	1,36
mst	1610		1,35
st	1070		1,37
m (S)	990	$\delta_{\text{OH}}$	1,37?
st	925		1,33
st	900		1,33
m	750		
ms (S)	630	470?	1,34?
m	590	435?	1,36?
m (S)	520	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	1,35
st	477	$\nu_{\text{Cu-O}}$	470
m (S)	465		
s	400		
s	375		
ss	305		
s	290		

\* Intensitätsskala: st = stark; mst = mittelstark; m = mittel; ms = mittelschwach; s = schwach; ss = sehrschwach; (S) = Schulter.

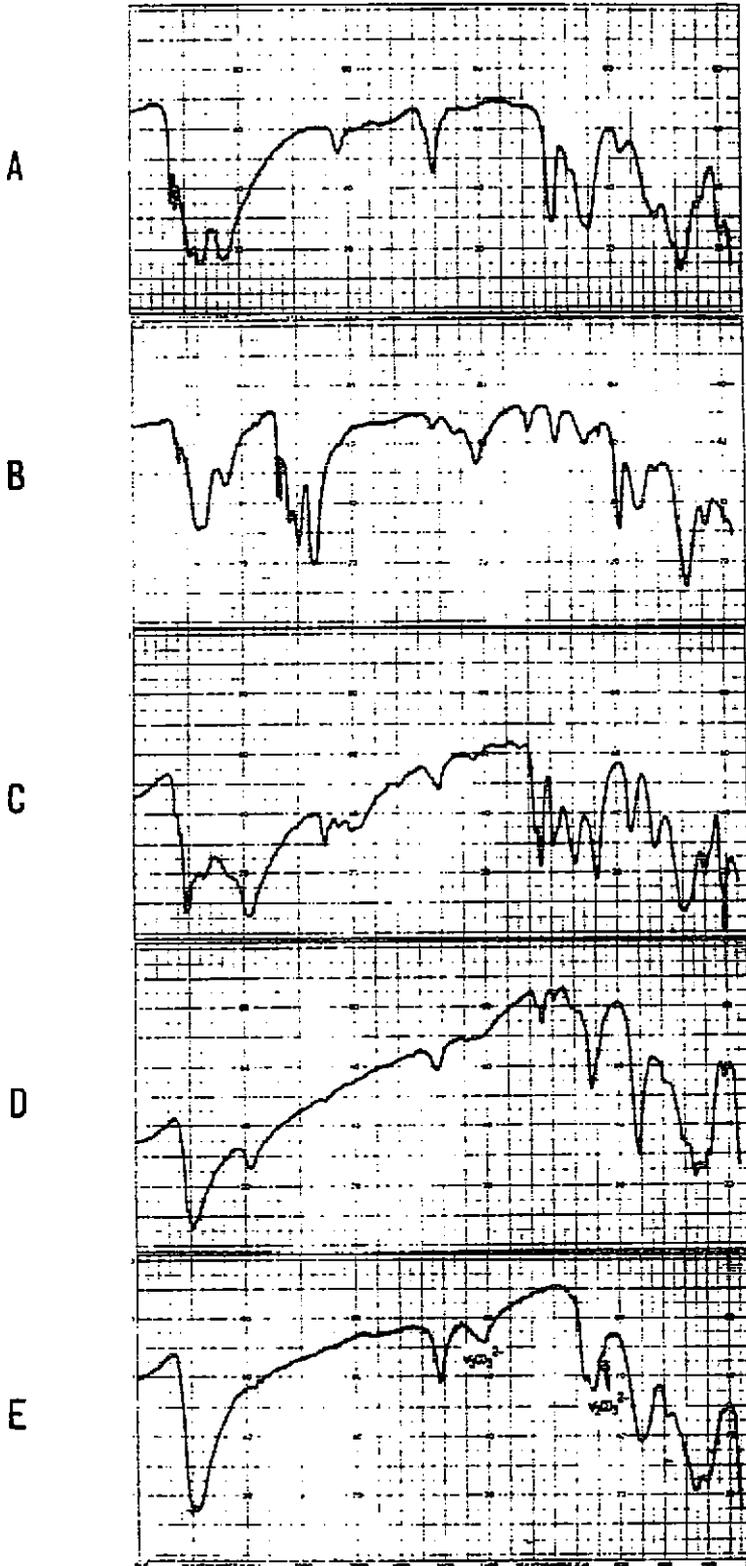


Abb. 5. A,  $4 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$ ; B,  $4 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ Cu(OD)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 3,5 \text{ D}_2\text{O}$ ; C, A ( $165^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ )  $\rightarrow 4 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ ; D, A ( $210^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ )  $\rightarrow \text{CuO} + 2 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; E, A ( $350^\circ\text{C}/1 \text{ h} + 2 \text{ Tage an Luft bei } 22^\circ\text{C}$ )  $\rightarrow \text{CuO} + 3 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Spur CaCO}_3(\text{Calcit})$ .

TABELLE 7

Infrarotspektrum von  $4 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ 

Intensität	Wellenzahl $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
ms (S)	3630
ms (S)	3580
st	3530
st	3490
ms (S)	3460
m	3370
m (S)	3140
st	2950
mst	2260
s	2140
s	2030
m	1620
ss	1450
mst	1170
st	1145
st	1090
m (S)	1070
st	990
st	890
st	735
mst	630
st	500
m	400
ms (S)	375
mst	310

Spektren sind durch das Auftreten zahlreicher Banden gekennzeichnet, wobei wir 5 Bandengebiete unterscheiden können. (vgl. Tabellen 6–9).

### $3700\text{--}2500 \text{ cm}^{-1}$

In diesem Gebiet liegen die Valenzschwingungen  $\nu_{\text{OH}}$  und  $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ . Für OH Gruppen, die durch Wasserstoffbrücken ungestört sind, treten Frequenzen oberhalb  $3600 \text{ cm}^{-1}$  auf (Glemser [8]). Durch Wasserstoffbrückenbildung werden Valenzbanden zu niedrigeren Frequenzen verschoben.

#### $4 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$

Es treten mehrere deutliche Banden zwischen  $3620$  und  $3150 \text{ cm}^{-1}$  auf. Daneben eine ganz schwache Schulter bei  $2950 \text{ cm}^{-1}$ .

#### $4 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$

Bei  $2950 \text{ cm}^{-1}$  besteht nun eine sehr starke Bande, die auf eine starke Wasserstoffbrückenbildung schließen lässt.

#### $\text{CuO} + 2 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

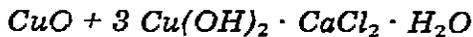
Die freien  $\nu_{\text{OH}}$  (bzw.  $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ ) Banden sind nicht mehr vorhanden ent-

TABELLE 8

Infrarotspektrum von  $\text{CuO} + 2 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Intensität	Wellenzahl $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
st	3525
st	3480
m (S)	3450
mst	2950
s	2260
ms	1625
m	1170
mst	1145
ms	1090
s (S)	1020
ms	990
st	920
mst (S)	890
st	710
s (S)	580 (CuO)
m (S)	510 (CuO)
st	450
st	420
m	390
m	320 (CuO)

sprechend dem Grad der Dehydratisierung und Dehydroxylierung ist auch die Bande bei  $2650 \text{ cm}^{-1}$  schwächer.



Zwei bzw. mehrere nicht aufgelöste Banden um  $3450 \text{ cm}^{-1}$  lassen auf einen mittleren Grad der Wasserstoffbrückenbildung schliessen.

TABELLE 9

Infrarotspektrum von  $\text{CuO} + 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Intensität	Wellenzahl $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
st	3510
st	3450
st	1620
ms	1420 $\nu_3\text{CO}_3$
mst	960
st	920
s	870 $\nu_2\text{CO}_3$
st	700
m	590 (CuO)
st	460 (+CuO)
m	405
s	320 (CuO)

2500—1900  $\text{cm}^{-1}$ 

In diesem Gebiet sind Kombinationsschwingungen zwischen der inneren Knickschwingung des Wassers und der gehinderten Rotation des  $\text{H}_2\text{O}$  Moleküls zu finden [9].

*4 Cu(OH)<sub>2</sub> · CaCl<sub>2</sub> · 3,5 H<sub>2</sub>O*

Die Bande bei 2090  $\text{cm}^{-1}$  und die Knickschwingungen bei 1610  $\text{cm}^{-1}$  ergibt für die Frequenz der gehinderten Rotation 480  $\text{cm}^{-1}$ . Es ist anzunehmen, dass die Grundschiwingung etwas höher frequent ist und bei 520  $\text{cm}^{-1}$  liegt. Im deuterierten Spektrum ist sie nach 385  $\text{cm}^{-1}$  verschoben.

*4 Cu(OH)<sub>2</sub> · CaCl<sub>2</sub> · 0,5 H<sub>2</sub>O*

Hier treten eine mittelstarke Bande bei 2260  $\text{cm}^{-1}$  und drei schwächere Banden bei 2140  $\text{cm}^{-1}$ , 2020  $\text{cm}^{-1}$  und ca. 1930  $\text{cm}^{-1}$  auf. Für die Bande bei 2260  $\text{cm}^{-1}$  berechnet sich in Verbindung mit  $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$  die Grundschiwingung zu 640  $\text{cm}^{-1}$ . Die stärkere Bindung des Wassers an dem Molekülrest erhöht die Frequenz der gehinderten Rotation [9].

*CuO + 2 Cu(OH)<sub>2</sub> · CuO · CaCl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O*

Dieses Gemisch hat eine sehr schwache Kombinationsschwingung bei 2260  $\text{cm}^{-1}$  entsprechend einer schwachen Schulter bei 630  $\text{cm}^{-1}$ .

*CuO + 3 Cu(OH)<sub>2</sub> · CaCl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O*

In diesem Spektrum sind keine Kombinationsschwingungen sichtbar.

1900—1200  $\text{cm}^{-1}$ 

Dieser Frequenzbereich ist wichtig durch die Knickschwingung von Wasser bei 1610—1630  $\text{cm}^{-1}$ . Die Anwesenheit einer deutlichen Bande an dieser Stelle verbietet das zweite Zwischenprodukt als  $\text{CuO} + 3 \text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2$  zu charakterisieren. Aus diesem Grunde geben wir die Formel mit  $\text{CuO} + 2 \text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  an.

Beim rehydratisierten Produkt haben wir gelegentlich bei 1410—1430  $\text{cm}^{-1}$  eine schwache Bande beobachtet. Diese entspricht einer geringfügigen Verunreinigung mit Calcit ( $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$ ), die auch röntgenographisch nachgewiesen werden konnte.

1200—600  $\text{cm}^{-1}$ 

Dies ist der Bereich der OH Knickschwingungen, welche durch verstärkte Wasserstoffbrückenbildung nach höheren Frequenzen verschoben werden. Entsprechend liegen die Frequenzen der  $\delta_{\text{OH}}$  Banden bei  $4 \text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  ca. 100  $\text{cm}^{-1}$  höher als bei  $4 \text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ . Dasselbe gilt für das zweite Zwischenprodukt  $2 \text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Bei der Verbindung  $3 \text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sind die  $\delta_{\text{OH}}$  Banden wieder deutlich zu niedrigeren Frequenzen verschoben.

600—300  $\text{cm}^{-1}$ 

In diesem Gebiet treten neben schon erwähnten Banden der gehinderten Rotation des Wassers Gitterschwingungen auf. Die starke Bande bei  $480 \text{ cm}^{-1}$  ist  $\nu_{\text{Cu-O}}$  zuzuordnen [10]. Bei den CuO haltigen Mischprodukten sind dessen Banden [11] deutlich sichtbar.

#### ERGÄNZENDE ARBEITEN

Zusätzlich zu der Herstellung von  $4 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$  durch Korrosion von Kupfer in  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$  Lösungen wurden auch einige Versuche mit Fällungsreaktionen gemacht. 0,1 N Lösungen von  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2$  wurden im Verhältnis  $\text{Cu/Ca} = 4/1$  ("Versuch 1") oder  $1/1$  ("Versuch 2") gemischt und mit festem CaO im Überschuss versetzt. Nach 3 Tagen wurde der Rückstand abfiltriert mit Wasser und Aethanol gewaschen, bei  $60^\circ \text{C}$  getrocknet und mit Röntgenbeugung analysiert

"Versuch 1":  $3 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca(OH)}_2$

"Versuch 2":  $4 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O} + \text{Cu(OH)}_2 + \text{Ca(OH)}_2 + \text{CaCO}_3$

#### DISKUSSION

Die Ergebnisse der Arbeit entsprechen der neueren Patentliteratur insofern, als diese hauptsächlich von zwei Calciumkupferhydroxychloriden spricht [1,2]. Geringere Anweichungen vom exakten Verhältnis  $\text{Cu} : \text{Ca} : \text{Cl}$   $4 : 1 : 2$  bei dem von uns als  $4 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$  bezeichneten Produkt werden auch von [1] beobachtet. Ebenso eine gewisse Variabilität des Wassergehalts. Die Verbindung  $3 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde von uns und Fratini und Fumasoni [5] mit einem Kristallwasser gefunden, während Guzy und Roever [2] zwei Kristallwasser postulierten. Die thermoanalytischen Angaben von Ah-Dong Leu et al. [6], welche von einer Verbindung  $4 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2$  sprechen, sind mit unseren Ergebnissen nicht ohne weiteres vereinbar. Die Zersetzungstemperatur von  $3 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  welche Fratini und Fumasoni [5] bestimmt haben, weicht von unserem Resultat deutlich ab. Dies kann damit erklärt werden, dass wir nur das Gemisch  $3 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CuO}$  thermoanalytisch untersuchten.

Ob unser Infrarotspektrum von  $3 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dem von Fontana und Fabbri [4] entspricht, bleibt ungewiss, da die Originalarbeit nicht zu beschaffen war.

Beim Pulverdiagramm von  $4 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$  besteht eine auffällige Ähnlichkeit mit dem von Calumetit  $\text{Cu(OH,Cl)}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ , einem orthorhombischen Mineral [12]. Wir haben in Tabelle 1 die Gitterebenenabstände von Calumetit neben unsere eigenen Werte gesetzt.

## VERDANKUNGEN

Die Verfasser danken dem Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH Zürich (Herrn Dr. Ch. Bärlocher) für die Röntgenaufnahme mit der Guinier—Huber Kamera und dem Cytologischen Labor der Universität Zürich (Prof. Dr. H.R. Hohl) für die Erlaubnis der Benützung des Rastermikroskops mit Heiztisch. Frau D. Metzger, die Herren J. Frolik, H. Senn und U. Weissen (Gebrüder Sulzer AG) haben bei experimentellen Arbeiten geholfen. Auch Ihnen sei bestens gedankt.

## LITERATUR

- 1 Wacker Chemie, H. Baumgartner, DBP 1083794 (1958/60).
- 2 Duisburger Kupferhütte, E. Guzy und W. Roever, Deutsche Offenlegungsschrift 1592249 (1965/70).
- 3 F. Willaume und O. Binder, C.R. Acad. Sci., 204 (1937) 1363.
- 4 P. Fontana und G. Fabbri, Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna, 15 (1957) 109; Chem. Abstr., 52 (1958) 19513 h.
- 5 N. Fratini und S. Fumasoni, Ann. Chim. (Rome), 50 (1960) 1558.
- 6 Ah-Dong Leu, P. Ramamurthy und Etalo A. Secco, Can. J. Chem., 51 (1973) 3882.
- 7 W. Feitknecht und K. Maget, Helv. Chim. Acta, 32 (1949) 1653.
- 8 O. Glemser, Angew. Chem., 73 (1961) 785.
- 9 E. Hartert und O. Glemser, Z. Elektrochem., 60 (1956) 746.
- 10 J.R. Ferraro und W.R. Walker, Inorg. Chem., 4 (1965) 1382.
- 11 R.A. Nyquist und R.O. Kagel, Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3000—45  $\text{cm}^{-1}$ ), Academic Press, New York, 1971.
- 12 S.A. Williams, Am. Mineral., 48 (1963) 614; vgl. Powder Diffraction File 15-669.