

Röntgenographische Untersuchung der Mischkristallreihe Karnallit-Bromkarnallit.

Von K. R. Andreß und O. Saffe, Darmstadt.

(Aus dem Chem.-techn. und elektrochem. Institut der Technischen Hochschule
Darmstadt.)

Das unter dem Namen Karnallit wohlbekannte und technisch wichtige Salz der Formel $KMg(H_2O)_6Cl_3$ bildet mit dem analogen Bromid eine Mischkristallreihe, die als ein Fall von Isotrimorphie bezeichnet werden kann, da insgesamt drei feste Phasen verschiedenen Gitterbaus vorkommen. Kristallographisch und in bezug auf die Gleichgewichtsverhältnisse ist diese Mischkristallreihe bereits von Boeke¹⁾ untersucht worden. Danach sind bei einem Gehalt von

- 0–12,2 Atomprozent *Br* rhombisch-pseudohexagonale,
- 12,2–85 Atomprozent *Br* echt tetragonale,
- 85–100 Atomprozent *Br* rhombisch-pseudotetragonale

Mischkristalle beständig.

Von gewöhnlichem Karnallit $KMg(H_2O)_6Cl_3$ liegen Strukturuntersuchungen von Leonhardt²⁾ vor, die sich auf die Bestimmung des Elementarkörpers und der Raumgruppe beschränken, die wir im wesentlichen bestätigen konnten (Tab. 3). Die weitere Strukturauflösung, die auch im Rahmen dieser Arbeit ursprünglich beabsichtigt war, stößt wegen der großen Elementarzelle bei dem Mangel an geeigneten Isomeren auf Schwierigkeiten. Dagegen bietet die Analyse der echt tetragonalen Mischkristalle, welche die zwischen 12 und 85% Brom stabile Phase bilden, wesentlich kleinere Schwierigkeiten. Mit ihr beschäftigt sich in der Hauptsache vorliegende Arbeit.

Herstellung der Kristalle.

Zur Herstellung der Kristalle wurden Mutterlaugen verwendet, welche die beiden Bestandteile des Karnallits Kaliumhalogenid und Magnesiumhalogenid im molekularen Verhältnis 1 : 7 enthielten. Zur Erzielung eines bestimmten Verhältnisses Chlor zu Brom im Mischkristall wurden die Beobachtungen von Boeke¹⁾ herangezogen, wonach die Verteilung der beiden Halogene im Kristall und in der Lösung durch folgenden Zusammenhang gegeben ist:

1) Boeke, Z. Kristallogr. 45 (1908).

2) J. Leonhardt, Kali 24 (1930) 226; Zentralbl. f. Min. (1927) A 384.

Tabelle I.

Atomprocente Brom		Atomprocente Brom	
Lösung	Kristall	Lösung	Kristall
8,5	2,57	56,6	55,3
20,1	6,94	67,8	70,0
27,8	12,0	77,0	81,3
39,3	27,6	85,1	91,9
47,2	40,6		

Die auf diese Weise gewonnene ungefähre Kenntnis der analytischen Zusammensetzung der Mischkristalle wurde später durch Heranziehung von experimentell bestimmter Dichte und Elementarkörpervolumen verbessert. Alle zu den Röntgenaufnahmen verwendeten Kristalle außer denen des Rubidium- und Ammonkarnallits wurden wegen ihrer starken Zerfließlichkeit in Röhrchen aus Lindemannglas eingeschlossen.

Bestimmung der Elementarkörpermaße.

Die Strukturbestimmung ist auf Drehkristall- und Röntgengoniometeraufnahmen mit $Cu K_{\alpha}$ -Strahlung aufgebaut. Wegen der eigentümlichen Änderung der Gittermaße in Abhängigkeit vom Bromgehalt, war es notwendig, die Gitterkonstanten mit größter Genauigkeit zu vermessen.

Es wurden so dünne Kristallnadelchen verwendet, daß die Reflexe mit höherem Glanzwinkel in Doppelpunkte von $Cu K_{\alpha_1}$ und $Cu K_{\alpha_2}$ herrührend aufgespalten waren, so daß sie unter Verwendung der genauen Wellenlänge des K_{α} -Dubletts zur Bestimmung der Elementarzelle herangezogen werden konnten. Um möglichst viele Fehlerquellen bei der Vermessung der Diagramme auszuschließen, wurden diese Reflexe außerdem auf die benachbarte Kante des Goniometerwagens bezogen, der sich infolge der Streustrahlung als scharfer Rand auf dem Film abbildete. Der Glanzwinkel des Bezugsrandes selbst wurde aus einer Eichaufnahme von dünnem Aluminiumdraht gewonnen.

Die Bestimmung des Chlor- und Bromgehaltes der zur Röntgenuntersuchung benutzten Einzelkristalle auf dem üblichen analytischen Wege ist unmöglich. Es wurde deshalb die experimentell bestimmbare Dichte im Verein mit den Elementarkörpermaßen für diesen Zweck herangezogen. Die Dichtebestimmung wurde unter Beachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln durchgeführt. Die nach der Schwebemethode erhaltenen Werte waren nämlich zuerst großen Schwankungen unterworfen, weil die Wasserhaut der Kriställchen die Resultate fälschte. Erst als die Bestimmungen bei Gegenwart von scharf getrocknetem Silicagel vorgenommen wurden, bekamen wir zuverlässige Werte.

Die Elementarkörpermaße der Mischkristalle sind in Tabelle II zusammengestellt. In Tabelle III sind der Vollständigkeit halber auch die Elementarkörpermaße von Rubidium-, Ammon- und Bromkarnallit sowie von

Tabelle II.

Bez. d. M. K.	Elementarzelle			Z	Dichte exp. ± 0,0005	Atomproz. Brom	
	a-Achse Å ± 0,004	c-Achse Å ± 0,002	c-a/2 Å			ber.	nach Boeke
I	13,51 ₉	6,77 ₅	0,015	4	2,014 ₈	74,7	77
II	13,49 ₉	6,76 ₇	0,01 ₇	4	1,963 ₈	66,8	69
III	13,44 ₃	6,74 ₉	0,02 ₇	4	1,913 ₂	56,7	59
IV	13,37 ₀	6,71 ₃	0,02 ₈	4	1,847 ₂	43,5	48
V	13,33 ₉	6,69 ₈	0,02 ₉	4	1,788 ₂	33,7	32
VI	13,30 ₂	6,68 ₅	0,03 ₄	4	1,703 ₀	20,4	20

Tabelle III.

Formel	Elementarkörper			Dichte	Z	Bemerkungen
	a	b	c			
$KMg(H_2O)_6Br_3$	13,59 ₀	6,79 ₆	6,80 ₈	2,134	2	Schwach mkl.
$RbMg(H_2O)_6Cl_3$	13,30	6,65	6,62	1,79	2	Schwach mkl.
$NH_4Mg(H_2O)_6Cl_3$	13,30	6,66	6,68	1,46	2	Schwach mkl.
$KMg(H_2O)_6Cl_3$	9,54	16,02	22,52	1,602	12	D_2h^4 , Pbn pseudohexagonal ¹⁾

gewöhnlichem Karnallit enthalten. Die drei ersten Salze sind der in dieser Arbeit behandelten tetragonalen Modifikation im Aufbau weitgehend ähnlich, mit dem Unterschied, daß die Elementarkörper nur halb so groß sind. Der Umstand, daß sie schwach monoklin oder triklin kristallisieren, macht sie für die genaue Auswertung ungeeignet. Der gewöhnliche Karnallit zeigt, wie bekannt, rhombisch-pseudohexagonalen Charakter. Von ihm wurde Elementarkörper und Raumgruppen neu bestimmt. Fig. 1 stellt die Veränderung der Gittermaße in Ab-

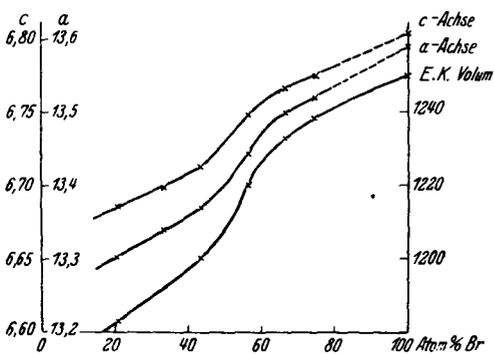


Fig. 1. Veränderung der Gittermaße mit der Zusammensetzung der Mischkristalle.

1) Läßt man das Auslöschungsgesetz gelten: $(h0l)$ ausgelöscht wenn $h + l$ ungerade, so kommt man zu der von Leonhardt angegebenen Raumgruppe $V_h^6 - Pbn$. Tatsächlich sind jedoch einige schwache Reflexe $(h0l)$ ungerader Indexsumme vorhanden, so daß die Raumgruppe $V_h^4 - Pbn$ zu Recht besteht.

hängigkeit vom Brom- und Chlorgehalt der Mischkristalle dar. Auch die entsprechenden Werte für den reinen Bromkarnallit wurden bei der Kurvendarstellung berücksichtigt. Im Gebiet niederen Bromgehaltes zeigen beide Gitterkonstanten zunächst einen normalen linearen Anstieg bis etwa in die Gegend von 50 Atomprozent. Hier vergrößert sich die Neigung beider Kurven fast sprunghaft, um schließlich oberhalb 67% *Br* annähernd zu der anfänglichen Steigung zurückzukehren. Der anfänglich merkliche Längenunterschied von *a*- und *c*-Achse wird mit zunehmendem Bromgehalt geringer. Eine Erklärung dieser eigenartigen Erscheinung geben wir später.

Raumgruppe.

Lauesymmetrie um die tetragonale Achse: C_4

Systematische Auslöschungen: (*hk*0) ausgelöscht, wenn *h* + *k* ungerade.

Charakteristische Raumgruppe: $C_{4h}^3 - P 4/n$.

Hier muß erwähnt werden, daß die Lauesymmetrie C_4 , welche der vorstehenden Raumgruppenermittlung zugrunde gelegt wurde, nicht über die ganze Mischkristallreihe dieselbe bleibt. Bei einem bestimmten Mischungsverhältnis, und zwar bei einem Bromgehalt von ungefähr 67 Atomprozenten tritt die Lauesymmetrie C_{4v} auf, was auf die höhersymmetrische Raumgruppe $D_{4h}^7 - P 4/nmm$ hindeutet. Wir beschränken uns jedoch der Allgemeinheit halber darauf, unseren weiteren Betrachtungen zunächst die niedriger symmetrische Raumgruppe C_{4h}^3 zugrunde zu legen.

Bestimmung der Atomlagen.

A. Lage von Mg^{++} , K^+ , Cl^- bzw. Br^- .

1. Einschränkung der Punktlagen.

Aus Gründen der Raumerfüllung und der elektrostatischen Ladungsverteilung ergibt sich im Verein mit den Forderungen des Raumsystems verhältnismäßig leicht folgende wahrscheinliche Anordnung der Kationen und Anionen:

- 4 Mg^{++} in e) $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}$; $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{2}$; $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{2}$; $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}$; C_i
- 2 K_I^+ in a) 000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$; S_4
- 2 K_{II}^+ in c) $0\frac{1}{2}z$, $\frac{1}{2}0\bar{z}$; C_4 , wobei $z \sim 0$
- 2 Hal_I in b) $00\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$; S_4
- 2 Hal_{II}^+ in c) $0\frac{1}{2}z$, $\frac{1}{2}0\bar{z}$; C_4 , wobei $z \sim \frac{1}{2}$
- 8 Hal_{III}^+ in g) xyz usw., wobei $x \sim 0$, $y \sim \frac{1}{4}$
- 8 H_2O_I in xyz ; 8 H_2O_{II} in xyz ; 8 H_2O_{III} in xyz

in allgemeiner Lage das *Mg*-Ion umgebend.

In Fig. 2 ist diese Anordnung in der Projektion nach [001] schematisch wiedergegeben. Fig. 3 stellt als Schnitt der (100)-Ebene die Seiten-

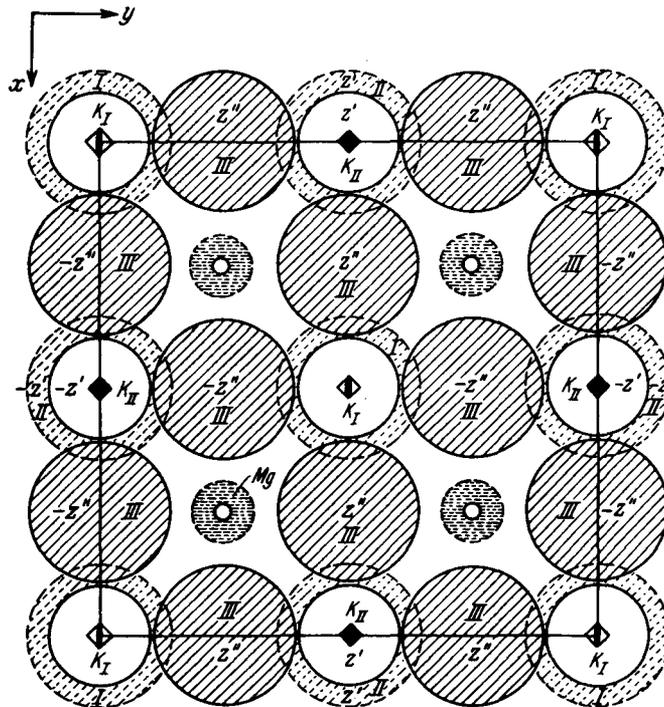


Fig. 2. Elementarkörper mit Atomlagen außer H_2O .
Projektion auf die Ebene (001).

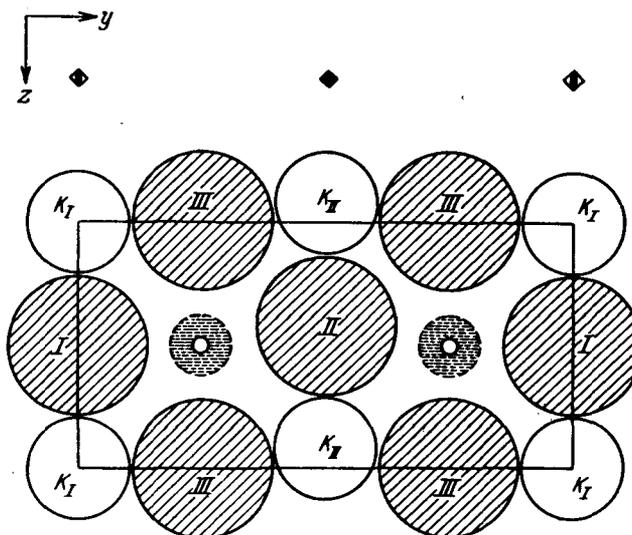


Fig. 3. Elementarkörper mit Atomlagen außer H_2O . Schnitt durch die Ebene (100).

ansicht des Elementarkörpers dar. In beiden Fällen ist von der Wiedergabe der H_2O -Moleküle, die man sich um das Magnesiumion angeordnet denken muß, abgesehen worden. Aus Fig. 2 erkennt man, daß kaum Raum zur Auswirkung der x , y -Parameter der Hal_{III} vorhanden ist. Dagegen geht aus Fig. 3 hervor, daß die z -Werte von K_{II} und Hal_{II} eine merkliche Abweichung von der symmetrischen Lage bewirken können. Die Verschiebung von K_{II} und Hal_{II} muß wegen ihrer benachbarten Lage sehr nahe gleich groß sein. Die Zeichnungen geben bereits die Anordnung wieder, wie sie sich aus den Intensitäten ergibt. Sieht man vorläufig vollständig von der Anordnung der Kristallwassermoleküle ab und läßt Kationen und Anionen streng rationale Lagen annehmen, so würde die a -Kante der Elementarzelle nur halb so lang und gleich c werden. Als Hauptkennzeichen der Struktur läßt sich also schon jetzt die große Ähnlichkeit mit dem echt kubischen Perowskit-Typ erkennen. Fig. 2 läßt dies besonders deutlich werden, da hier alle drei z -Parameter nicht zum Ausdruck kommen, und die x , y -Parameter der Halogene III, wie oben erwähnt, zu Null angenommen werden können.

2. Bestimmung der Parameter von K_{II} , Hal_{II} und Hal_{III} .

Neben dem pseudokubischen Charakter der Kristalle, der naturgemäß eine verhältnismäßig leicht zu übersehende Regelmäßigkeit der Intensitäten der Diagramme mit sich bringt, kommt noch ein anderer Umstand der Ermittlung der Parameter von K_{II} , Hal_{II} und Hal_{III} zustatten: Alle Weißenberg-Aufnahmen mit der c -Richtung als Drehachse lassen etwa vom Glanzwinkel 40° an aufwärts eine starke Abnahme der Zahl der Reflexe erkennen. Es fallen nämlich die bei niedrigerem Glanzwinkel an sich schwachen Interferenzen aus, die einen Elementarkörper mit vier Formelgewichten bedingen, so daß die bei hohen Winkeln auftretenden Reflexe nur auf den kleineren Elementarkörper mit einem Formelgewicht hindeuten. Außerdem zeigt die Gesamtheit der höheren Ordnungen die Lauesymmetrie C_{4v} . Dies ist offenbar auf die mit steigendem Glanzwinkel stark absinkende Streukraft des Wassers zurückzuführen, welches hier infolge der Wärmebewegung nicht mehr zur Wirkung kommt. Man kann somit bei der Diskussion der hochindizierten Flächen den Einfluß der Kristallwassermoleküle vernachlässigen, ohne einen nennenswerten Fehler zu begehen. Die geringere Symmetrie der Struktur und die damit zusammenhängende Vervierfachung der Elementarzelle ist also offenbar nur der Wirkung der Kristallwassermoleküle zuzuschreiben. In unserem Falle gelang es deshalb, die fünf Parameter des Kationen- und Anionengerüsts unabhängig von der Lage der H_2O -Moleküle recht genau zu bestimmen. Um-

gekehrt war es dann auch möglich, unter Heranziehung der Reflexe mit niedrigem Glanzwinkel einen ungefähren Anhalt über die Lage des Kristallwasserkomplexes zu gewinnen. Die näheren Einzelheiten der Parameterbestimmung sind hier, da sie zu weit führen würden, übergangen. Sie sind in der gleichnamigen Dissertation des einen von uns enthalten. Es seien deshalb nur die wichtigsten Belege für die Bestimmung angeführt.

Von vornherein war natürlich damit zu rechnen, daß die Parameter irgendwie abhängig seien vom Brom- bzw. Chlorgehalt der Mischkristalle. Es wurde deshalb die Parameterbestimmung zuerst nur an einer Mischkristallsorte (I) durchgeführt. Später stellte sich dann heraus, daß die Parameter von der Zusammensetzung der Mischkristalle innerhalb der Fehlerquellen der Bestimmung nicht beeinflußt werden.

Hier war noch mit einer anderen Schwierigkeit zu rechnen: Da die Halogene in den Mischkristallen kristallographisch verschiedene Lagen einnehmen, so war von vornherein neben der rein statistischen Verteilung, die im Durchschnitt die Plätze von Hal_I , Hal_{II} und Hal_{III} mit Atomen gleicher Streukraft besetzt eine mehr oder weniger geordnete Verteilung der Chlor- und Bromionen in bezug auf diese Gitterplätze möglich. Da die statistische Verteilung in Mischkristallen die Regel bildet, wurde sie auch hier den Rechnungen zugrunde gelegt. Der Beweis für diese Annahme konnte dann nach Bestimmung der Lage des Kristallwasserkomplexes geführt werden.

a) Bestimmung von $x_{\text{Hal}_{III}}$ und $y_{\text{Hal}_{III}}$.

Am einfachsten gestaltet sich die Bestimmung der Parameter x und y der 8 Halogene der dritten Sorte, für welche nach Fig. 2 Werte nahe bei $x = 0$ und $y = \frac{1}{4}$ in Frage kommen. Aus der Zeichnung ergibt sich folgende Alternative: Werden die rationalen Lagen eingehalten, so läßt sich — immer vom Einfluß der Kristallwassermoleküle abgesehen — eine Halbierung der Elementarkörperkante a durchführen, im anderen Falle besteht die beobachtete Länge von $a = 13,5 \text{ \AA}$ auch ohne Berücksichtigung der H_2O -Moleküle zu Recht. Nach der auf S. 456 erwähnten Eigenart der $(hk0)$ -Diagramme können also von den 8 Halogenen der dritten Sorte nur die rationalen Lagen in der x - und y -Richtung angenommen werden. $x_{\text{Hal}_{III}} = 0$; $y_{\text{Hal}_{III}} = \frac{1}{4}$.

b) Bestimmung von $z_{K_{II}}$ und $z_{\text{Hal}_{II}}$.

Da die z -Verschiebungen von K_{II} und Hal_{II} nach Fig. 3 eng miteinander gekoppelt sind, ist es für die Auswertung erlaubt und zweckmäßig, beide Parameter neu zu definieren und durch einen gemeinsamen

Wert z' auszudrücken: $z_{KII} = 0 + z'$; $z_{HalIII} = \frac{1}{2} + z'$. Zur unabhängigen Bestimmung von z' stehen eine Anzahl Flächen zur Verfügung. In Fig. 4 sind für einige solcher in der üblichen Weise die nach der Methode der

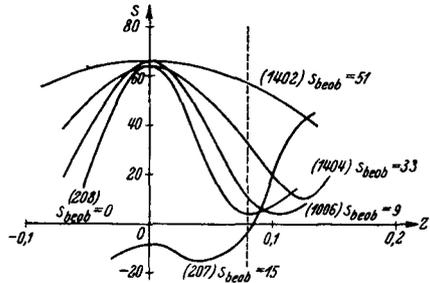


Fig. 4. Bestimmung des Parameters z' .

visuellen Schätzung bestimmten S -Werte in Abhängigkeit von z' aufgetragen. Für z' ergibt sich danach der Wert $z' = +0,08 \pm 0,01$; $z_{KII} = +0,08$; $z_{HalII} = +0,58$.

c) Bestimmung von z_{HalIII} .

In ähnlicher Weise wie z' kann auch der z -Wert von Hal_{III} (in Fig. 5 und 6 mit z'' bezeichnet) bestimmt werden. Allerdings geht in diesem Falle der Wert von z' in die Bestimmung ein. Während für z' die Fehlergrenze ziemlich hoch ist, ist sie hier wegen der großen Streukraft der acht Halogenatome wesentlich kleiner. Aus Fig. 5 und 6 ist zu entnehmen,

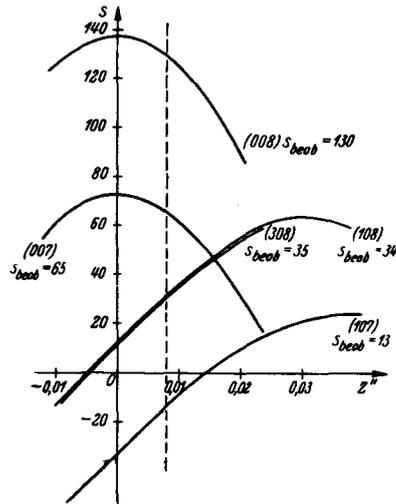


Fig. 5. Bestimmung des Parameters z'' .

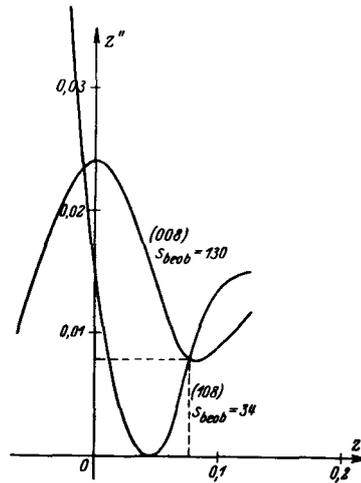


Fig. 6. Gleichzeitige Bestimmung der Parameter z' und z'' .

daß nur der Parameter $z_{HalIII} = +0,008 \pm 0,001$ mit den Intensitäten in Einklang zu bringen ist.

Zur Kontrolle der bisher gefundenen Ergebnisse, die Anordnung des

Kationen- und Anionengerüsts betreffend, ist in Tabelle IV der Vergleich der gefundenen und berechneten Intensitäten einiger hochindizierter Flächen, $>50^\circ$, enthalten.

Tabelle IV.

Reflex	Intensität		Reflex	Intensität	
	berechnet $S^2L \cdot 10^{-2}$	beobachtet		berechnet $S^2L \cdot 10^{-2}$	beobachtet
(208)	0,2	0	(1304)	32	ss
(207)	0,2	sss	(1401)	1	sss
(1006)	1,8	sss	(1403)	2,5	sss
(1404)	20	s	(1501)	0,13	0
(1402)	42	s	(1502)	13	sss
(008)	316	sst	(1503)	0,3	0
(108)	20	s	(1601)	78	ss
(007)	50	s-m	(1602)	810	sst
(107)	2,3	sss	(1141)	0,1	0
(308)	23	s	(2111)	0,1	0
(307)	2,0	sss	(2141)	295	sst
(407)	45	s	(3131)	0	0
(408)	381	sst	(3141)	0,1	0
(507)	1,7	0	(4131)	0,1	0
(508)	23	ss	(4141)	1,2	0
(606)	1,5	fast 0	(5131)	0	0
(607)	0,5	0	(5141)	0,1	0
(706)	22	sss	(6121)	0,5	sss
(707)	2,5	sss	(6131)	0,1	0
(806)	280	sst	(6141)	215	sst
(807)	44	s	(7121)	0,1	0
(905)	0,2	0	(7131)	0	0
(906)	27	s	(8111)	0,1	0
(1005)	3	sss	(8121)	55	ss
(1104)	26	s	(9101)	0,1	0
(1105)	0,2	0	(9111)	0	0
(1106)	37	s	(9121)	0,1	0
(1203)	40	s	(1091)	0,1	0
(1204)	404	sst	(10101)	291	sst
(1205)	44	ss	(1201)	47	s
(1301)	0,2	0	(1301)	0,1	0
(1302)	11	sss	(1401)	1,0	0
(1303)	0,3	0			

3. Bestimmung der Anordnung des Kristallwasserkomplexes.

Von vornherein war bei der Bestimmung der Anordnung der Kristallwassermoleküle mit der Möglichkeit zu rechnen, daß ihre Lage irgendwie von der Zusammensetzung der Mischkristalle abhängt, worauf die inner-

tätsveränderung gewisser Reflexe. Beim Durchschreiten eines Bromgehaltes von etwa 67% werden alle Reflexe $(h_i k_i l_i)$ den entsprechenden Reflexen $(k_i h_i l_i)$ intensitätsgleich, so daß die Lauesymmetrie C_4 auf C_{4v} ansteigt. Die Aufnahmen weisen also bei diesem Bromgehalt auf die höhersymmetrische Raumgruppe D_{4h}^7 hin. ($P 4/n \rightarrow P 4 nmm$). Man sieht, daß der ausgezeichnete Fall durch das Hinzutreten zweier senkrechter Spiegelebenen zu $P/4 n$ gekennzeichnet ist.

Versucht man die oben abgeleitete Struktur mit der höhersymmetrischen Raumgruppe in Einklang zu bringen, so stößt man bei der Unterbringung der H_2O -Moleküle auf eigentümliche Schwierigkeiten, die mit der Raumerfüllung zusammenhängen und deren Beseitigung zur Annahme einer neuartigen Isomorphieerscheinung führt.

Während die Lage von K^+ , Mg^{++} und Hal^- in beiden Raumsystemen übereinstimmt, ergibt sich für die Unterbringung der 24 H_2O -Moleküle insofern eine Einschränkung gegenüber $P 4/n$ als die 8 H_2O_I in Lagen mit zwei Freiheitsgraden auf den neu hinzugekommenen Spiegelebenen und die 16 $H_2O_{II, III}$ in allgemeiner Lage angeordnet sein sollten. Die Eigensymmetrie des Kristallwasserkomplexes steigt von C_i auf C_{2h} .

Um die erwähnten Schwierigkeiten aufzuzeigen, unterwerfen wir die vier in allgemeiner Lage befindlichen H_2O -Moleküle eines Komplexes den Symmetriebedingungen von $P 4/nmm$. Als wahrscheinliche Lage für diese Moleküle legen wir die für H_2O_{II} bzw. H_2O_{III} oben ermittelten Orte zugrunde, wie sie in Fig. 8 veranschaulicht sind. In dieser Zeichnung sind auch die zusätzlichen Symmetrieelemente (Spiegelebene und zweizählige Drehachse) im linken unteren Quadranten angegeben. Man sieht, daß H_2O_{II} durch die Spiegelebene in eine unmögliche Lage zu sich selbst gebracht wird, während für H_2O_{III} dasselbe in bezug auf die Symmetrieoperation der Drehachse gilt. Es wäre also aus Raumerfüllungsgründen nur möglich, daß die in allgemeiner Lage befindlichen H_2O -Moleküle eines Komplexes eine mehr symmetrische Lage in bezug auf die Lücken des pseudokubischen Elementarkörpers einnehmen. Dem widersprechen aber einerseits die Forderungen 1 und 2 von S. 460, welche eine Verankerung eines Wassermoleküls an zwei Halogenen verlangen, außerdem sind die Intensitäten mit einer solchen Anordnung nicht in Einklang zu bringen.

Als Ausweg aus diesem Dilemma schlagen wir vor, anzunehmen, daß die höhere Symmetrie nicht echt sondern nur vorgetäuscht ist. Es soll das Raumsystem P_4/n zu Recht bestehen jedoch mit folgender Besonderheit für die Lage der H_2O -Komplexe: Neben den achtzähligen Lagen xyz sollen für andere Wasseroktaeder die Lagen yxz in gleicher

Häufigkeit vorkommen. Beide Lagen sind kristallographisch vollkommen gleichwertig, wie man sich an Hand der sie darstellenden Fig. 7 leicht überzeugen kann. Sie können daher bei getrenntem Vorhandensein röntgenographisch nicht voneinander unterschieden werden. Durch ihre gleichzeitige Anwesenheit wird jedoch bewirkt, daß die Flächen $(h_i k_i l_i)$, die im allgemeinen den ihnen entsprechenden Flächen $(k_i h_i l_i)$ intensitätsungleich sind, gleich stark im Diagramm ausgeprägt erscheinen, so daß die Lauesymmetrie C_{4v} vorgetäuscht wird.

Bezüglich der Verteilung der beiden Stellungen darf man wohl annehmen, daß möglichst nur einzelne Paare miteinander verbundener Rechts- und Linksformen vorkommen, während ganze Bereiche zusammenhängender Rechts- und Linksformen fehlen.

Wir glauben, daß der Stellungenwechsel eines Teils der Wasseroktaeder bei einem bestimmten Chlor-Bromgehalt der Mischkristalle mit den energetischen Verhältnissen bei der Hydratation der Halogene zusammenhängt und bringen damit auch die auffällige Abweichung vom Vegardschen Gesetz (Fig. 1) in Zusammenhang:

Wie in früheren Arbeiten gezeigt wurde¹⁾, steht jedes Hydratwassermolekül mit zwei Halogenionen in Berührung entsprechend der Zahl seiner H -Kerne als Hydratationsstellen. Wegen der stumpfwinkligen Bauart des H_2O -Dipols kann die Lücke zwischen zwei Halogenen niemals in der Weise ausgefüllt werden, daß der Mittelpunkt des H_2O -Moleküls auf die Verbindungslinie der beiden Halogene zu liegen kommt. Die beiden Anionen werden vielmehr immer einen mehr oder weniger stumpfen Winkel mit dem Wassermolekül als Scheitel bilden. Der Energiebetrag, der bei einer derartigen Ausfüllung einer Lücke als Hydrat-

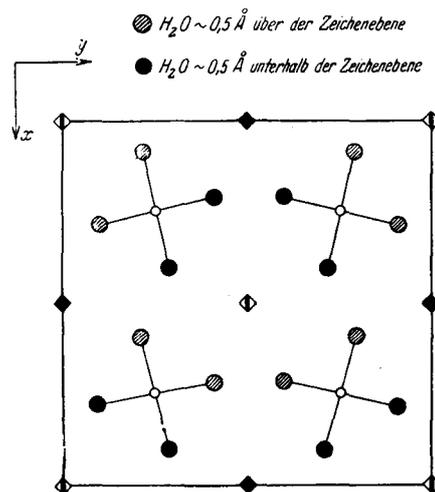


Fig. 7. Schematische Wiedergabe der Stellung der H_2O -Oktaeder bei gleicher Häufigkeit der Lagen 1 und 2. Die eingezeichneten Symmetrieelemente sind auf die H_2O -Moleküle nicht anwendbar.

1) Andreß u. Gundermann, Andreß u. Carpenter l. c.

tationsenergie der Halogene auftritt, wird desto größer sein, je besser sich der Raum zwischen den Halogenen der Gleichgewichtsgestalt des H_2O -Dipols anpaßt. Dies dürfte erst bei einer Entfernung von mindestens 5 Å zwischen zwei Chlorionen der Fall sein, weil dann der H_2O -Dipol einen Winkel von etwa 105° mit den Halogenen einschließt, was seiner Gleichgewichtsgestalt im freien Zustand entspricht. Wegen der polarisierenden Wirkung des Magnesiumions wird man in unserem Falle noch mit einem größeren Winkel und damit mit einer für die Hydratation noch etwas größeren günstigsten Entfernung zu rechnen haben.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich, daß die Hydrationsenergie für die Lücken zwischen zwei Halogenen in folgender Reihenfolge ansteigt: L_{32} , L_{31} , L_{33} , L_{13} , L_{23} , wobei die Indizes sich auf die beteiligten Halogene beziehen (Fig. 3, 2; Tab. VI). Sie gilt naturgemäß nur, wenn gleichartige Halogenionen vorhanden sind. In einem Mischkristall, wo vollständig statistische Verteilung zwischen Chlor- und Bromionen herrscht, werden die durch die obige Reihenfolge gegebenen Unterschiede der Hydratationsenergie an manchen Stellen des Gitters verschärft oder abgeschwächt, je nachdem Häufungen von Chlor- oder Bromionen auftreten, weil die Hydrationsenergie des Chlorions größer ist als die des Bromions. Wir nehmen nun an, daß bei der vorliegenden Mischkristallreihe bei einer bestimmten nicht allzu hohen Chlorkonzentration, die bei etwa 30–55% Chlor liegt, die Neigung besteht, die Lücken höchster Hydratationsenergie von zwei gegenüberliegenden Seiten statt von einer mit Hydratwasser zu besetzen, wie es streng kristallographisch vorgeschrieben wäre. Dies führt auf eine gleiche Anzahl von »Rechts- und Linksformen«. Im ganzen gesehen sollte sich auf diese Weise die Gitterenergie etwas größer ergeben als im Normalfall. Der Anreiz zur Ausbildung gleich vieler »Rechts- und Linksformen« wird dann am größten sein, wenn bei allen Wasseroctaedern zwei Ecken, — die nicht unbedingt gegenüber zu liegen brauchen, — durch reine Chlorionenlücken 23 oder 13 gebildet werden. Das bedeutet aber, daß von den 12 Halogenen der Elementarzelle 2 Hal_{III} , 1 Hal_{II} und 1 Hal_I entsprechend 33,3% aus Chlor bestehen müssen, was mit den Beobachtungen über die Zusammensetzung der Mischkristalle von der Röntgensymmetrie $P4/nmm$ in bester Übereinstimmung steht. Es kann noch bemerkt werden, daß die Zahl der Hydratationsstellen für jedes einzelne Halogenatom, die für das normale Mischkristallgitter vier beträgt, auch hier unverändert beibehalten wird, so daß keine unverständliche Kräfteverteilung im Gitter auftritt. Was die Erkennung der besonderen Verteilung der Halogenatome durch die Reflexintensitäten betrifft, so ist festzustellen,

daß sich diese Anordnung in ihrer Wirkung nicht sehr von der statistisch ungeordneten Verteilung unterscheidet, so daß sie der röntgenographischen Beobachtung entgeht.

Die auf S. 453 beschriebene Abweichung vom Vegardschen Gesetz läßt sich vielleicht auf folgende Weise mit der vermuteten Anomalie bei der Halogenhydratation in Zusammenhang bringen: Bei hohen Chlorgehalten der tetragonalen Mischkristallreihe, den Bereich von 12 bis ungefähr 45 Atomprozent Brom umfassend, ist ein vollkommen lineares Ansteigen der Elementarkörpermaße mit dem Bromgehalt zu beobachten. Die Anordnung der H_2O -Oktaeder folgt hier offenbar eindeutig den kristallographischen Gesetzen der Raumgruppe $P 4/n$. Ein ausreichender Anlaß zur doppelseitigen Besetzung von Hydratationslücken besteht noch nicht, da wegen der kleinen Bromkonzentration nicht genügend Lücken geringer Hydratationsenergie vorhanden sind, die zugunsten solcher höchster Energie aufgegeben werden. Von 45 bis ungefähr 70% Brom und wohl noch darüber hinaus macht sich eine verhältnismäßig starke zusätzliche Gitterdehnung bemerkbar, die bei 67% Brom den maximalen Wert von $0,03 \text{ \AA}$ für $a/2$ und $0,02_5 \text{ \AA}$ für c erreicht, ein Betrag welcher bei Gültigkeit des Vegardschen Gesetzes einer Vermehrung des Bromgehaltes von etwa 20% entsprechen würde. Diese Gitteraufweitung soll nach unsrer Anschauung durch die neu hinzukommenden Abstoßungskräfte bewirkt werden, welche in der starken Zunahme der spiegelbildlichen Gegenüberstellungen der H_2O -Oktaeder im Bereich über 45% Brom ihre Ursache haben. Bei einem Gehalt von 67% Brom, wo die Dehnung am größten ist, müssen gleich viel Links- und Rechtsstellungen vorhanden sein, was mit der beobachteten Röntgensymmetrie in bester Übereinstimmung steht. Über 67% Brom nimmt nach der Lauesymmetrie der Diagramme zu schließen die Zahl der doppelseitig besetzten Halogenlücken aus Mangel an Chlorionen langsam wieder ab. Jedoch werden vermutlich auch weiterhin alle verfügbaren Chlorionen zur Bildung doppelseitig besetzter Halogenlücken verbraucht, so daß man bis zu Gehalten von 100% Brom kein plötzliches Absinken der Gittermaße beobachtet. Die Tatsache, daß der Endpunkt der Kurve bei 100% Brom nicht in sondern über der Verlängerung der Geraden zwischen 12 und 45% Br liegt, ist kein Widerspruch gegen diese Anschauung. Dies ist vermutlich mit der größeren Hydratationsenergie der Chlorionen und der damit verbundenen größeren Kontraktion in Zusammenhang zu bringen. Trägt man an Stelle der Elementarkörpermaße das Elementarkörpervolumen in Abhängigkeit vom Bromgehalt auf (Fig. 1), so ist nach dem raschen Wachsen zwischen 45 und 67% Br eine

deutlich langsamere Zunahme des Elementarkörpervolums in der Nähe von 100% *Br* zu beobachten. Dies ist nach dem oben Gesagten wegen des Wegfallens der Abstoßungskräfte auch zu erwarten.

Zur Frage der Verteilung der beiden Halogensorten in den Mischkristallen.

Da die Halogenionen drei verschiedene Punktlagen im Gitter besetzen, ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß ihre Verteilung auf diese Plätze mit verschiedener Häufigkeit erfolgt. Insbesondere ist es denkbar, daß im ausgezeichneten Gebiet in der Nähe von 67% Brom aus den auf S. 464 angeführten Gründen eine Klassierung eintritt, wobei die Plätze I und II mit je 75% und III mit 50% Brom besetzt sein sollten. Zur Klärung dieser Fragen sind grundsätzlich die Intensitäten der niedrig indizierten Reflexe geeignet. Denn diese sind empfindlich gegen eine Veränderung der Streumasse aber unempfindlich gegen geringe Unsicherheiten der Parameter im Gegensatz zu den Reflexen mit großen Glanzwinkeln.

Mit Hilfe dieser Gesichtspunkte läßt sich nun zeigen, daß die rein statistische Verteilung über die ganze Mischkristallreihe hinweg am besten den Intensitäten genügt. Die oben erwähnte geringfügige Ordnung, die wegen der Bildung der Hydratationslücken L_{13} und L_{23} aus Chlorionen gefordert wird, weicht nicht sehr stark von der rein statistischen Verteilung ab, so daß man von seiten der Intensitäten für sie weder ein Argument dafür noch dagegen gewinnen kann.

Zusammenfassende Beschreibung der gefundenen Struktur.

Die Mischkristalle Karnallit-Bromkarnallit bilden im Bereich von 12,2 bis 85 Atomprozent Brom ein verhältnismäßig einfaches Koordinationsgitter, das sich durch eine tetragonale Zelle mit vier Formelgewichten $KMg(H_2O)_6Hal_3$ beschreiben läßt. An Hand der Fig. 8 werden die Nachbarschaftsverhältnisse ohne weiteres verständlich:

Fig. 8 stellt eine Projektion des Elementarkörpers auf die Ebene (002) dar. Dabei sind der Deutlichkeit halber eine Anzahl Ionen weggelassen. So wurden die Kaliumionen, die an der Bindung der H_2O -Moleküle nicht beteiligt sind, nicht eingezeichnet, ebenfalls sind die Halogen III, die mit $z = 0,5$ ($\sim 3,4 \text{ \AA}$) über der Zeichenebene liegen, nicht dargestellt. Die mit Ziffer 1' und 1'', 2' und 2'', 3 und 3'' bezeichneten Kugeln sollen die verschiedenen Wassermoleküle darstellen, und zwar bilden jeweils sechs ein gegen die *c*-Achse geneigtes Oktaeder.

Die Bindungsverhältnisse der H_2O -Moleküle und der Halogene werden aus der Zeichnung ohne weiteres klar. 1'' beispielsweise berührt einerseits das Mg^{++} und andererseits die beiden Hal_{III} die $3,4 \text{ \AA}$ unter der Zeichenebene liegen. 2' berührt

das stark schraffierte Hal_{II} und Hal_{III} oberhalb der Zeichenebene. $3'$ steht in Verbindung mit Hal_{I} und Hal_{III} .

Die wichtigsten Abstände ergeben sich aus Tabelle VI.

Man sieht, daß die Abweichung von der echt kubischen Symmetrie nicht groß ist. Betrachtet man den Komplex $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ als

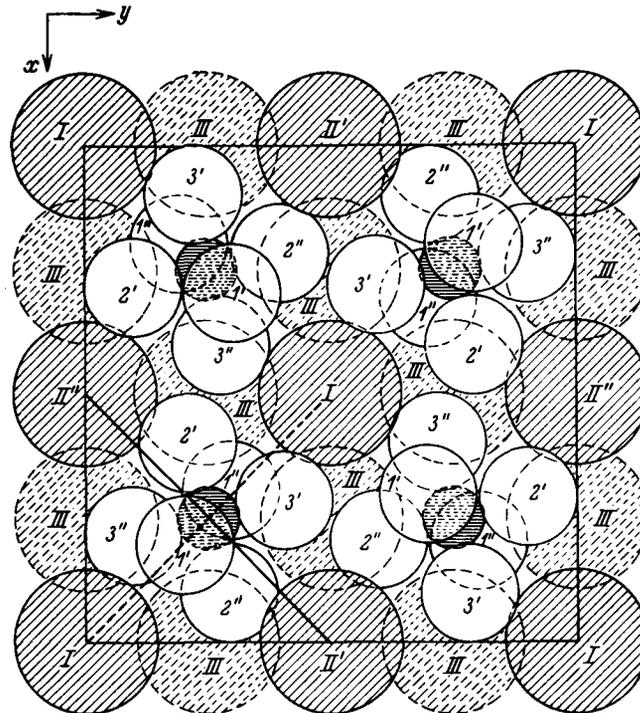


Fig. 8. Projektion des Elementarkörpers auf die Ebene (002).
Atomlagen mit Angabe der H_2O -Moleküle.

kugelsymmetrisch und vernachlässigt man die geringfügigen Verschiebungen durch die Parameter von Hal_{II} und K_{II} , so wird die Analogie mit der Perowskitstruktur vollkommen. Die Bauprinzipien dieses einfachen kubischen Koordinationsgitters lassen sich dann bereits an einer Elementarzelle erkennen, die nur ein Viertel der ursprünglichen tetragonalen ausmacht, weil die a -Achsen um die Hälfte kleiner geworden sind.

Nach Goldschmidt kristallisiert eine Verbindung der Zusammensetzung ABX_3 nach dem Perowskittyp, wenn die Radien der drei Bausteine folgender Gleichung genügen: $R_A + R_B = t\sqrt{2}(R_B + R_X)$, wobei der sogenannte Toleranzfaktor t Werte von 0,8–1,0 innehält. In unserem Falle ergibt sich aus dieser Be-

Tabelle VI.

Atomart	Atom- sym- metrie	Anzahl gleichwert. Nachbarn	Art der Nachbarn	Bezeichnung	Länge Å	Konfiguration
<i>Mg</i>	<i>C_i</i>	2	H_2O_I	<i>d</i>	~ 2,14	} fast reg. Oktaeder
		2	H_2O_{II}	<i>d'</i>	~ 2,16	
		2	H_2O_{III}	<i>d''</i>	~ 2,25	
		2	Hal_I	<i>e</i>	4,79	} annähernd Würfel
		2	Hal_{II}	<i>e'</i>	4,82	
		8	Hal_{III}	<i>e''</i>	4,83	
		4	K_I	<i>f</i>	5,86	
		4	K_{II}	<i>f'</i>	6,19	
K_I	S_4	2	Hal_I	<i>g</i>	3,39	} fast reg. Oktaeder
		4	Hal_{III}	<i>g'</i>	3,39	
K_{II}	C_4	2	Hal_{II}	<i>h</i>	3,39	} fast reg. Oktaeder
		4	Hal_{III}	<i>h'</i>	3,42	
Hal_I	S_4	4	H_2O_{III}	<i>i</i>	~ 3,32	
Hal_{II}	C_4	4	H_2O_{II}	<i>k'</i>	~ 3,42	
Hal_{III}	C_1	1; 1	H_2O_I	<i>l</i>	~ 3,18; ~ 3,12	
		1	H_2O_{II}	<i>l'</i>	~ 3,14	
		1	H_2O_{III}	<i>l''</i>	~ 3,24	
Hal-Hal				$L_{32}; L_{31};$ $L_{33}; L_{13};$ L_{23}	4,46; 4,75; 4,79; 4,83; 5,15	} »Hydrata- tions- lücken«

ziehung für den »Wirkungsradius« des $Mg(H_2O)_6^{++}$ -Komplexes ein oberer Wert von 2,65 Å, der für die Ausbildung der Perowskitstruktur nicht überschritten werden darf. Die wahre Ausdehnung des Komplexes von 3,4 Å in Richtung nach den Oktaederecken weicht erheblich von dem nach obiger Formel errechneten Wert ab, weil obige Formel unter Zugrundelegung der kugelsymmetrischen und nicht der oktaedrischen Gestalt des Zentralions abgeleitet ist.

Zweifellos ist die Ausbildung der vorliegenden niedriger symmetrischen tetragonalen Struktur an Stelle des einfachen kubischen Perowskitgitters auf den Einfluß der Kristallwassermoleküle zurückzuführen. Durch die beschriebene Verknüpfung von jeweils zwei Halogenionen durch ein Wassermolekül verbieten sich eben diejenigen Symmetrieelemente, welche zur Ausbildung des einfachen kubischen Gitters führen können.

Charakteristisch für die Struktur ist die Tatsache, daß, obgleich an sich genug Platz vorhanden wäre, durch die Verschiebung der Hal_{II} und K_{II} zusätzliche Lücken für die Wassermoleküle geschaffen werden. Da die Erweiterung der Hydratationslücken nur in den Seitenflächen der kleinen pseudokubischen Zelle auftritt, erfährt der Elementarkörper in seitlicher Richtung die größere Kontraktion, so daß

die *a*-Kante gegenüber der *c*-Kante deutlich verkleinert erscheint. Dieser Unterschied ist desto ausgeprägter je energiereicher die dafür verantwortlich zu machenden Hydratationslücken sind. Man beobachtet deshalb bei hohem Chlorgehalt der Mischkristalle die größten Unterschiede zwischen *a* und *c*.

Zusammenfassung.

Die vollständige Strukturbestimmung der tetragonal kristallisierenden Modifikation der Mischkristallreihe $KMg(H_2O)_6Cl_3, Br_3$ führt auf eine Elementarzelle mit vier Formelgewichten und der Raumgruppe $C_{4h}^3 - P 4/n$. Die tetragonalen Mischkristalle zeigen im Aufbau eine starke Verwandtschaft mit dem kubischen Perowskitgitter. Ihre genau bestimmten Gittermaße weichen im Bereich von etwa 45–67 Atomprozent Brom deutlich vom Vegardschen Gesetz ab. Die Diagramme der Mischkristalle mit 67% Brom weisen auf einen höher symmetrischen Aufbau hin, dessen Aufklärung unter Zugrundelegung der üblichen kristallographischen Gesetze zu Schwierigkeiten führt. Zu deren Überwindung kann die Annahme einer neuartigen Isomorphieerscheinung dienen, die auch die Anomalie der Gittermaße und der Symmetrie befriedigend erklärt. Die Verteilung der beiden Halogensorten erfolgt in überwiegenderem Maße rein statistisch.

Einen ähnlichen Aufbau wie die untersuchten tetragonalen Mischkristalle zeigen die Salze der Formel $RbMg(H_2O)_6Cl_3$ und $NH_4Mg(H_2O)_6Cl_3$; von ihnen wurden nur die Elementarzellen bestimmt.

Davon abweichend kristallisiert der gewöhnliche Karnallit $KMg(H_2O)_6Cl_3$ in rhombisch-pseudohexagonaler Form; Elementarzelle und Raumgruppe wurden neu bestimmt.

Darmstadt, Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut
der Technischen Hochschule.

Eingegangen am 14. Juni 1939.