

**Kristallographische und röntgenographische
Untersuchungen am Kaliumbleichlorid.**
(Ein Beitrag zur Mischkristallbildung im System $KCl-PbCl_2$.)

Von

M. Mehmel und W. Nespital in Rostock.

(Mit 2 Textfiguren.)

Mitteilung aus dem Mineralog.-geolog. Institut der Universität Rostock.

I. Vorbemerkungen.

O. Hahn hat an Hand zahlreicher, von ihm und seinen Mitarbeitern im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie untersuchter Beispiele eine Einteilung der Vorgänge bei der Fällung und Adsorption kleiner Substanzmengen vorgenommen (1). Außer den beiden Gruppen der Fällungs- und Einbauprozesse bei wahrer Isomorphie der Komponenten und der Adsorptions- und Anlagerungsprozesse bei oberflächenreichen Fällungen treten in dieser Einteilung noch zwei weitere Gruppen auf, deren Zusammenhänge nach den bisherigen Erfahrungen über Mischkristallbildung nicht vorausszusehen waren. Es sind dies: der Einbau zu mischkristallartigen Systemen bei nicht vorliegender Isomorphie der Komponenten, die als »anomale Mischkristalle« gedeutet werden und die gesetzmäßige Einlagerung zu inneren Adsorptionssystemen.

Zu den sogenannten anomalen Mischkristallen rechnet O. Hahn auch den Einbau von Blei in Kaliumchlorid. Die von H. Käding (2) durchgeführten Untersuchungen an diesem Beispiel lassen an Hand der Radiographien auf eine Art Mischkristalle schließen, wie sie bei wahrer Isomorphie der Komponenten zu erwarten wäre; d. h. es wird homogene Schwärzung der photographischen Platte beobachtet. Nach den bisherigen Erfahrungen über Mischkristallbildung sind jedoch zwischen Kaliumchlorid und Bleichlorid keine Mischkristalle zu erwarten. Von O. Hahn und seinen Mitarbeitern wird daher für das Zustandekommen der Mischkristalle die im System $KCl - PbCl_2$ auftretende Verbindung

($KPbCl_3$) $_3H_2O$ verantwortlich gemacht. Nach den Angaben von H. Käding (2) sollen die Ionen dieser Verbindung bereits in der Lösung vorhanden sein.

Da nach dem heutigen Stande der Erkenntnisse das Auftreten homogener Mischkristalle zwischen Kaliumchlorid und Kaliumbleichlorid ebenfalls nicht ohne weiteres erklärlich ist, so schien es lohnend zu sein, die Mischkristallbildung dieser beiden Komponenten an Hand kristallographischer und röntgenographischer Untersuchungen noch eingehender zu verfolgen. Einer Anregung des Herrn Prof. Correns folgend, haben die Verf. sich dieser Frage gewidmet, nachdem die ersten Vorarbeiten von Herrn Dr. Nagelschmidt gemeinsam mit dem einen von uns durchgeführt worden waren.

Das System $KCl-PbCl_2$ ist im Hinblick auf die darin auftretenden Verbindungen schon mehrfach untersucht worden (3) und führt namentlich bezüglich des Wassergehaltes der Verbindung $KPbCl_3$ zu teils widersprechenden Ergebnissen. Eine kristallographische Beschreibung der Verbindungen liegt bisher nicht vor.

II. Darstellung und chemisch-analytische Untersuchungen.

Es wurde zunächst die Verbindung $KPbCl_3$ nach dem Verfahren von Wells (3) dargestellt. Hierbei erhält man leidlich brauchbare Kristalle durch langsames Abkühlen einer auf Siedetemperatur erhitzten Lösung von 40 g Kaliumchlorid und 3 g Bleichlorid in 100 cm³ Wasser. Durch vorsichtiges Abtupfen mit Fließpapier konnten die aus der Lösung herausgefischten äußerst spröden und leicht zerbrechlichen Kristalle von der Mutterlauge befreit werden. Läßt man die Kristalle längere Zeit in der Lösung stehen, so kristallisiert, nachdem die Bleikonzentration der Lösung einen Minimalwert erreicht hat, Kaliumchlorid in oktaedrischer Tracht aus, und zwar derart, daß es gesetzmäßig auf die Kaliumbleichloridkristalle aufwächst.

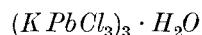
Die wasserhellen, durchsichtigen Kristalle werden beim Liegen an der Luft sehr schnell trübe und undurchsichtig. Unter dem Mikroskop beobachtet man dann deutliche Zersetzungerscheinungen unter Bildung von Kaliumchlorid. In Wasser sind sie leicht löslich. Auch die wasserhellen Kristalle zeigen bei starker Vergrößerung eine orientierte Aufwachsung von KCl -Oktaedern.

Die Ergebnisse der chemisch-analytischen Untersuchungen sind in Tab. I zusammengestellt.

Tabelle I. Chemische Analyse von Kaliumbleichlorid¹⁾.

	Gewichtsprocente	Molekularzahlen
<i>K</i>	11,5	294
<i>Pb</i>	56,9	275
<i>Cl</i>	29,8	845
<i>H₂O</i>	4,6	89
Summe	99,8	

Hierbei ist die Bestimmung des Bleiwertes am sichersten und führt sowohl auf elektrolytischem wie auf gravimetrischem Wege zu dem gleichen Ergebnis. Bei der Ermittlung der Formel erschien es daher zweckmäßig, sich auf diesen Wert zu beziehen. Es kommen dann auf 3 Mol *PbCl₂*, 1 Mol *H₂O* und 3 Mol *KCl* bei einem Überschuß von etwa 0,2 Mol *KCl*. Da letzterer nach dem mikroskopischen Befund als orientierte Aufwachsung zu deuten ist, so kommt der Substanz als solcher die chemische Formel



zu.

III. Kristallographische Untersuchungen.

Die Kristalle von Kaliumbleichlorid sind durchweg nach der *c*-Achse gestreckt. Die Hauptflächenform ist {110}. Daneben sind als schmale Flächen immer (100), ($\bar{1}$ 00) und ($\bar{1}$ 01) zu beobachten. (001) wurde nur an wenigen Kristallen gefunden. Die Flächenbeschaffenheit ist infolge der aufgewachsenen *KCl*-Kriställchen z. T. recht schlecht, so daß den in Tab. II angeführten Ergebnissen der goniometrischen Messungen kein allzu hoher Genauigkeitsgrad zuzuschreiben ist. Die Abweichungen der Einzelmessungen von den angeführten Mittelwerten betragen im Durchschnitt mehrere Minuten.

Tabelle II. Zusammenstellung der Meßergebnisse am zweikreisigen Goniometer (Mittelwerte).

Index	φ	ϱ	Max. d. Abweich. vom Mittelwert		Flächen- beschaffen- heit	Beschaffenheit des Reflexes
			$\Delta\varphi$	$\Delta\varrho$		
100	90°	90°	8'	6'	rauh	mittelhell, unscharf
110	34° 45'	90°	3'	8'	glatt	hell, leidlich scharf
$\bar{1}$ 10	145° 30'	90°	10'	2'	rauh	hell, unscharf
$\bar{1}$ $\bar{1}$ 0	214° 45'	90°	4'	6'	glatt	hell, scharf
1 $\bar{1}$ 0	325° 30'	90°	10'	2'	sehr rauh	hell, unscharf
$\bar{1}$ 00	270°	90°	11'	5'	sehr rauh	mittelhell, verwaschen
$\bar{1}$ 01	270°	34° 24'	9'	10'	rauh	schwach, leidlich scharf
001	90°	23°	11'	9'	rauh	schwach, unscharf

1) In der Tabelle sind die Mittelwerte von 3 Analysen aufgeführt, die unter sich recht gut übereinstimmen. Man muß daher annehmen, daß der Überschuß an *KCl* bei den wasserklaren Kristallen immer nahezu derselbe ist.

Nach den goniometrischen Messungen scheint das Kaliumbleichlorid monoklin zu sein. Das unter dieser Voraussetzung berechnete Achsenverhältnis ist dann:

$$a : b : c = 1,59 : 1 : 1,61 \quad \beta = 113^\circ.$$

Die optischen Untersuchungen sprechen jedoch für triklin Symmetrie. Die Auslöschungsschiefe auf (110) gegen die $+c$ -Achse beträgt etwa 5° . Auf (100) ist dieselbe nur gering (kleiner als 2°), aber noch deutlich wahrnehmbar.

Die goniometrische Untersuchung der Verwachsungen von $(KPbCl_3)_3 \cdot H_2O$ mit KCl ergab, daß die (323)-Ebene von Kaliumbleichlorid die Verwachsungsebene mit der (111)-Ebene vom Kaliumchlorid darstellt. Daneben wurde aber auch gefunden, daß die $(\bar{1}21)$ -Fläche auf die (111)-Fläche von Kaliumchlorid aufwachsen kann. Da die beiden Flächen (323) und $(\bar{1}21)$ einen Winkel miteinander bilden, der nahezu dem Winkel zweier Oktaederflächen beim KCl entspricht, so scheint die Tatsache, daß zwei Flächen der einen Substanz mit ein und derselben Fläche der anderen Substanz verwachsen können, durch besondere strukturelle Atomanordnungen bedingt zu sein.

IV. Röntgenographische Untersuchungen.

Aus Schichtlinien- und Schwenkaufnahmen wurden die folgenden Dimensionen des Elementarkörpers ermittelt:

$$a_0 = 14,3_5 \text{ \AA} \quad b_0 = 9,05 \text{ \AA} \quad c_0 = 14,5_0 \text{ \AA}$$

$$a \text{ und } \gamma \sim 90^\circ \quad \beta = 113^\circ$$

Hieraus folgt als röntgenographisches Achsenverhältnis:

$$a_0 : b_0 : c_0 = 1,590 : 1 : 1,601.$$

Unter Zugrundelegung der chemischen Formel $(KPbCl_3)_3 \cdot H_2O$ und des nach der Pyknometermethode mittels Benzol bestimmten spez. Gewichtes $\rho = 4,1$ erhält man als Molekülzahl in der Elementarzelle $n = 4,02 \sim 4$; d. h. in der Elementarzelle mit obigen Dimensionen sind 4 Moleküle $(KPbCl_3)_3 \cdot H_2O$ enthalten.

Die Indizierung der Schichtlinien-, Weißenberg-¹⁾ und Schwenkaufnahmen²⁾ führte zur Raumgruppe C_i^1 , wie aus der in Tab. III angeführten Indizesstatistik ersichtlich ist.

1) Die Weißenbergaufnahmen wurden z. T. im Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung und zum anderen Teil im Leipziger Mineralogischen Institut angefertigt. Es sei uns gestattet den Herren Prof. Dr. Eitel und Dr. Büssem vom K.-W.-I. f. Silikatforschung, sowie Prof. Dr. Schiebold und Dr. W. Hofmann vom Leipziger Institut unseren verbindlichsten Dank auszusprechen.

2) Die Schwenkaufnahmen wurden ohne Benutzung einer Schneide erhalten, so daß bei der Auswertung eine Dickenkorrektur angebracht werden mußte.

Tabelle III. Indizesstatistik.

a) Statistik aus Weißenbergaufnahmen:

$h00$: $\bar{2}00, \bar{4}00, \bar{6}00, \bar{8}00$
 $0k0$: $020, 040, 060, 080, 0.10.0$
 hkl : $\bar{1}10, \bar{1}30, \bar{1}50, \bar{1}70, \bar{1}90, \bar{2}20, \bar{2}40, \bar{2}60, \bar{2}80, \bar{2}.10.0, \bar{3}10, \bar{3}30, \bar{3}50, \bar{3}70, \bar{3}90,$
 $\bar{4}20, \bar{4}40, \bar{4}60, \bar{4}80, \bar{4}.10.0, \bar{5}10, \bar{5}30, \bar{5}50, \bar{5}70, \bar{5}90, \bar{6}40, \bar{6}80, \bar{7}10, \bar{7}30,$
 $\bar{7}50, \bar{7}70, \bar{7}90, \bar{9}10, \bar{9}30, \bar{9}50, \bar{1}0.2.0, \bar{1}0.4.0, \bar{1}0.6.0, \bar{1}0.8.0, \bar{1}1.3.0, \bar{1}1.5.0,$
 $\bar{1}1.7.0, \bar{1}2.4.0, \bar{1}2.6.0$

b) Statistik aus Schwenkaufnahmen:

$h00$: $\bar{2}00, \bar{4}00, \bar{6}00$
 hkl : $\bar{5}10, \bar{6}40, \bar{4}40, \bar{7}50, \bar{9}10, \bar{9}30, \bar{9}50, \bar{1}1.3.0, 310, 420, 460, 510, 550, 570, 620,$
 $640, 930, 950, 11.3.0, 12.2.0, 170, 220, 240, 260, 330, 390?, 440, 460, 640, 970$
 $h0l$: $103, 202, 301, 302, 402, 501, 701, 803, 10.0.2$
 $0kl$: $062, 082, 092$
 hkl : $\bar{1}12, \bar{3}12, \bar{4}22, \bar{5}12, \bar{5}13, \bar{5}21, \bar{7}12, \bar{7}32, \bar{7}21, \bar{8}22, \bar{9}21, \bar{9}41?, 131, 151, 161,$
 $112, 241, 232, 272, 351, 342, 352, 481, 462, 582.$

V. Bestimmung der Atomlagen.

Da in der Raumgruppe C_i^1 nur 8 einzählige Punktlagen ohne Freiheitsgrad vorhanden sind und alle übrigen 3 Freiheitsgrade haben, so war bei der großen Anzahl von Atomen in der Elementarzelle ($12 K$, $12 Pb$, $36 Cl$ und $4 H_2O$) von vornherein zu erwarten, daß etwa 80 bis 90 Parameter zu bestimmen waren. Die voraussetzungslose Bestimmung einer so großen Parameterzahl nach den üblichen Methoden würde jedoch wenig Erfolg versprechend und sehr zeitraubend sein. Es wurde aus diesem Grunde die naheliegende Voraussetzung gemacht, daß das K^+ -Ion von 6 Cl^- -Ionen oktaedrisch umgeben ist. Es gelingt dann unter Zugrundelegung der V. M. Goldschmidtschen Ionenradien (4), d. h. unter Wahrung der geometrischen Abstände, durch geeignete Drehung der $[KCl_6]$ -Oktaeder wenigstens die K -Parameter und einen Teil der Chlorparameter festzulegen.

Danach würden dem Kalium die in folgender Tab. IV zusammengestellten Parameterwerte zuzuordnen sein.

Tabelle IV. Näherungsparameter der K -Ionen.

Atom	Lage ¹⁾	Symmetrie der Lage	Koord.	Zähl- keit	Parameter		
					θ_1	θ_2	θ_3
K_I	$4a$	C_i	$\{000\}$	1	$\sim 0^\circ$	$\sim 0^\circ$	$\sim 0^\circ$
K_{II}	$4e$	C_i	$\{\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\}$	1	~ 180	~ 180	~ 0
K_{III}	$4g$	C_i	$\{0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\}$	1	~ 0	~ 180	~ 180
K_{IV}	$4f$	C_i	$\{\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\}$	1	~ 180	~ 0	~ 180
K_V	2	C_1	$\{xyz\}$	2	~ 90	~ 0	~ 90
K_{VI}	2	C_1	$\{xyz\}$	2	~ 90	~ 0	~ 270
K_{VII}	2	C_1	$\{xyz\}$	2	~ 90	~ 180	~ 90
K_{VIII}	2	C_1	$\{xyz\}$	2	~ 90	~ 180	~ 270

2) Lage nach R. W. G. Wyckoff (5).

In der gleichen Weise lassen sich 8 *Pb* unter Berücksichtigung der geometrischen Verhältnisse festlegen (vgl. Tab. V), während für 4 *Pb* noch größere Variationsbereiche, namentlich hinsichtlich des θ_1 -Parameters vorhanden sind.

Tabelle V. Näherungsparameter der geometrisch festgelegten 8 *Pb*-Atome.

Atom	Lage ¹⁾	Symmetrie der Lage	Koord.	Zählig- keit	Parameter		
					θ_1	θ_2	θ_3
<i>Pb</i> _I	2	C_1	{xyz}	2	$\sim 90^\circ$	$\sim 90^\circ$	$\sim 0^\circ$
<i>Pb</i> _{II}	2	C_1	{xyz}	2	~ 90	~ 270	~ 0
<i>Pb</i> _{III}	2	C_1	{xyz}	2	~ 90	~ 90	~ 180
<i>Pb</i> _{IV}	2	C_1	{xyz}	2	~ 90	~ 270	~ 180

Die auf geometrischem Wege aus den Näherungsparametern von *K* und *Pb* ermittelten *Cl*-Parameter sind in Tab. VI zusammengestellt.

Tabelle VI. Näherungsparameter für 32 *Cl*-Atome.

Atom	Lage ¹⁾	Symmetrie der Lage	Koord.	Zählig- keit	Parameter		
					θ_1	θ_2	θ_3
<i>Cl</i> _I	2	C_1	{xyz}	2	$\sim 52^\circ$	$\sim 87^\circ$	$\sim 38^\circ$
<i>Cl</i> _{II}	2	C_1	{xyz}	2	~ -38	~ 87	~ -52
<i>Cl</i> _{III}	2	C_1	{xyz}	2	~ -45	~ 17	~ 45
<i>Cl</i> _{IV}	2	C_1	{xyz}	2	~ 232	~ 267	~ 38
<i>Cl</i> _V	2	C_1	{xyz}	2	~ 142	~ 267	~ -52
<i>Cl</i> _{VI}	2	C_1	{xyz}	2	~ 135	~ 197	~ 45
<i>Cl</i> _{VII}	2	C_1	{xyz}	2	~ 52	~ 267	~ 248
<i>Cl</i> _{VIII}	2	C_1	{xyz}	2	~ -38	~ 267	~ 128
<i>Cl</i> _{IX}	2	C_1	{xyz}	2	~ -45	~ 197	~ 225
<i>Cl</i> _X	2	C_1	{xyz}	2	~ 232	~ 87	~ 248
<i>Cl</i> _{XI}	2	C_1	{xyz}	2	~ 142	~ 87	~ 128
<i>Cl</i> _{XII}	2	C_1	{xyz}	2	~ 135	~ 17	~ 225
<i>Cl</i> _{XIII}	2	C_1	{xyz}	2	~ 135	~ -17	~ 45
<i>Cl</i> _{XIV}	2	C_1	{xyz}	2	~ 45	~ 17	~ 135
<i>Cl</i> _{XV}	2	C_1	{xyz}	2	~ 225	~ 197	~ 135
<i>Cl</i> _{XVI}	2	C_1	{xyz}	2	~ 45	~ 197	~ -45

Die Parameter der restlichen 4 Chloratome konnten aus dem gleichen Grunde wie die fehlenden Bleiparameter noch nicht ermittelt werden.

Nimmt man für die fehlenden Atomparameter die Mittelwerte der Variationsbereiche an und berechnet die Intensitäten einer Anzahl Reflexe, so erkennt man an Hand der Gegenüberstellung von beobachteten

1) Lage nach R. W. G. Wyckoff (5).

und berechneten Intensitäten in der Tab. VII, daß die in grober Annäherung ermittelten Parameter doch schon zu einer leidlichen Übereinstimmung der Intensitäten führen, so daß dadurch der prinzipielle Charakter der Struktur gegeben sein dürfte.

Tabelle VII. Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten einiger Interferenzen.

Index	$\sin \alpha$	Polar. u. Thomson Fakt.	$ \Sigma ^2$	Int. ¹⁾ ber.	Int. beob.
200	0,0968	10,8	$109 \cdot 10^4$	$290 \cdot 10^{-6}$	stst
400	0,1760	5,6	$32 \cdot 10^4$	$44 \cdot 10^{-6}$	m
600	0,2555	3,6	$73 \cdot 10^4$	$65 \cdot 10^{-6}$	mst
800	0,3360	2,55	$138 \cdot 10^4$	$86 \cdot 10^{-6}$	m
020	0,1160	8,4	$3 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^{-6}$	s
040	0,2320	4,0	$166 \cdot 10^4$	$153 \cdot 10^{-6}$	st
060	0,3485	2,4	$7,5 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^{-6}$	s
080	0,4645	1,6	$75 \cdot 10^4$	$30 \cdot 10^{-6}$	m
0.10.0	0,5800	1,2	$14 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^{-6}$	ms
$\bar{1}10$	0,0701	14,5	$30,6 \cdot 10^4$	$111 \cdot 10^{-6}$	m
$\bar{2}20$	0,1401	7,0	$8,6 \cdot 10^4$	$15 \cdot 10^{-6}$	m
$\bar{3}30$	0,2102	4,5	$28,4 \cdot 10^4$	$32 \cdot 10^{-6}$	m
$\bar{4}40$	0,2890	3,1	$65,8 \cdot 10^4$	$50 \cdot 10^{-6}$	m
$\bar{5}50$	0,3505	2,4	$24,2 \cdot 10^4$	$15 \cdot 10^{-6}$	mst
$\bar{6}60$	0,4202	1,9	$4,8 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^{-6}$	—
$\bar{7}70$	0,4900	1,5	$20,0 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^{-6}$	s
$\bar{8}80$	0,5600	1,2	$48,5 \cdot 10^4$	$14 \cdot 10^{-6}$	—

Da es im vorliegenden Falle nicht so sehr auf die genaue Ermittlung der Parameter als vielmehr auf den prinzipiellen Bau des Kaliumbleichlorids ankam, wurde auf die weitere exakte Bestimmung der Parameter verzichtet.

Morphologisch erkennt man bereits aus der Näherungsstruktur, daß die Ebenen (323) und ($\bar{1}21$), die beide Verwachsungsebenen mit Kaliumchlorid sind, ausschließlich mit Chlorionen besetzt sind. Die Anordnung ist in beiden Ebenen ebenfalls die gleiche und ist in Fig. 1a wiedergegeben. Vergleicht man hierzu die Anordnung der Chloratome in der (111)-Ebene von *KCl* (Fig. 1b), so findet man, daß dieselben doch recht gut übereinstimmen. Ein Vergleich der Abstände der einzelnen *Cl*-Ionen ergibt, daß

1) Den berechneten Intensitäten wurden die Streufunktionen von James und Brindley (6) zugrunde gelegt. Die weniger gute Übereinstimmung bei den Reflexionen 600, 0.10.0, $\bar{5}50$ dürfte sich durch geeignete Parametervariationen noch wesentlich verbessern lassen.

die Entfernungen der Schwerpunkte AC und BC praktisch vollkommen denjenigen im KCl entsprechen, während die Entfernungen AB von den entsprechenden im KCl um 8—10% verkürzt sind. Nach den bisherigen Erfahrungen über gittermäßige Verwachsungen würde demnach sowohl parallel (323), wie parallel (121), die Verwachsung mit Kaliumchlorid erklärbar sein, wobei die Chlorionen als Gitterträger im Sinne von Gottfried und Herlinger (7) anzusehen sind.

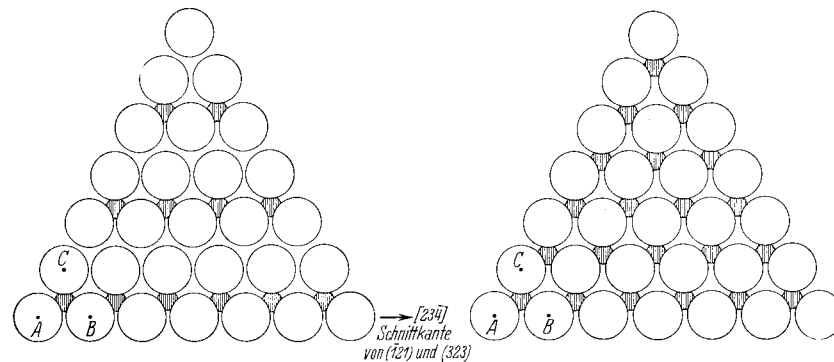


Fig. 1a. Anordnung der Cl^- -Ionen (leere Kreise) in den Ebenen (323) und (121) von Kaliumbleichlorid. Die schraffierten Kreise stellen die darunterliegenden K^+ -Ionen dar.

Fig. 1b. Anordnung der Cl^- -Ionen (leere Kreise) in der Ebene (111) von Kaliumchlorid. Die schraffierten Kreise stellen die darunterliegenden K^+ -Ionen dar.

VII. Mischkristallbildung zwischen KCl und $(KPbCl_3)_3H_2O$ ¹⁾.

Wie bereits eingangs erwähnt wurde, besteht wenig Wahrscheinlichkeit für die Bildung homogener Mischkristalle zwischen Kaliumchlorid und Bleichlorid auf Grund einer Isomorphie mit Ionen- bzw. Atomersatz. Die hierfür zu fordernden Bedingungen, Analogie der chemischen Formel und weitgehende Analogie der Kristallstruktur beider Komponenten, sind nicht erfüllt. Aus den gleichen Gründen werden auch zwischen Kaliumchlorid und Kaliumbleichlorid keine homogenen Mischkristalle zu erwarten sein. Eine isomorphe Mischbarkeit infolge Doppelionen- bzw. Doppelmolekülersatz nach Art des Beispiels $KMnO_4—BaSO_4$ führt ebenso wie eine Isomorphiebeziehung vakanter Gitterpunkte (Beispiel: $CaF_2—YF_3$) zu keinem Ergebnis. Da kristallographisch und röntgenographisch eine gesetzmäßige Verwachsung zwischen Kaliumchlorid und Kaliumbleichlorid beobachtet wurde, so ist es naheliegend, die

1) Über die systematische Behandlung der Mischkristalle nebst ausführlichen Schrifttum vgl. K. Spangenberg (8).

Tarnung des Bleis im Kaliumchlorid als anomale Mischkristallbildung dieser beiden Komponenten auf Grund zweidimensionaler Analogie in der Kristallstruktur zu deuten. Wäre dabei nur die Ebene (323) als Simultanebene vorhanden, so würden wir einen normalen Schichtkristall zu erwarten haben, ähnlich, wie wir solche aus zahlreichen Verwachsungsbeispielen kennen. Im Radiogramm müßten sich dann die bleihaltigen Schichten abzeichnen, wie z. B. beim Kaliumsulfat mit Polonium (1). Auch würde man optisch das Auftreten von Doppelbrechung erwarten. Die schichtartige Verteilung würde der schematischen Darstellung in Fig. 2a entsprechen. Die *KCl*-Kristalle mit etwa 1% Bleigehalt zeigen jedoch

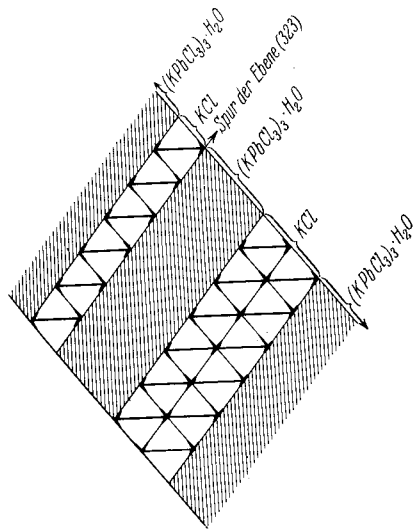


Fig. 2 a. Schematische Darstellung der Mischkristallbildung zwischen *KCl* und $(KPbCl_3)_3H_2O$ im Falle einer Simultanebene (z. B. (323)).

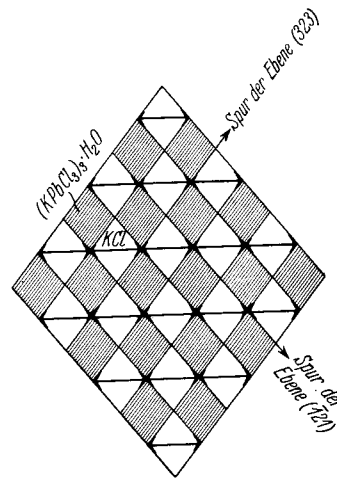


Fig. 2 b. Schematische Darstellung der Mischkristallbildung zwischen *KCl* und $(KPbCl_3)_3H_2O$ im Falle zweier gleichberechtigter Simultanebenen.

keine Doppelbrechung. Auch im Laue-Diagramm wurden keine Unterschiede in bezug auf reines *KCl* beobachtet. Daraus dürfte wohl geschlossen werden, daß sich die Verteilung der Kaliumbleichloridgitterblöcke im Kaliumchlorid dreidimensional erstreckt, derart, daß sowohl die Ebene (323) wie die Ebene $(\bar{1}21)$ gleichzeitig als Simultanebenen wirken. Die einzelnen Gitterblöcke von Kaliumbleichlorid sind dann ganz regelmäßig vom Kaliumchlorid umwachsen, so daß eine dem Schema in Fig. 2b entsprechende Verteilung auftritt. In seiner optischen und radiogrammetrischen Wirkung würde dann, wenn diese Gitterblöcke von molekularer Größenordnung sind, ein einem homogenen Mischkristall analoges Ver-

halten zustande kommen. Damit dürfte auch die von H. Käding (2) beobachtete homogene Schwärzung der photographischen Platte erklärt sein.

Die vorliegende Untersuchung wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. C. W. Correns begonnen, der auf Grund der Hahnschen Ergebnisse vermutete, daß hier ein Zwischenglied zwischen »normalen« und »anormalen« Mischkristallen in der oben angegebenen Art auftreten könne. Für seine rege Anteilnahme und die zahlreichen Diskussionsbemerkungen sind ihm die Verfasser zu besonderem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. O. Hahn danken wir für den gewährten Einblick in seine Arbeiten, sowie für die Bereitstellung des von ihm untersuchten Materials. Auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft gilt unser Dank für die zur Durchführung der Untersuchungen benutzte Röntgenapparatur.

Zusammenfassung.

Die chemische Zusammensetzung des nach dem Verfahren von Wells dargestellten Kaliumbleichlorids ergibt sich zu $(K\text{PbCl}_3)_3 \cdot H_2O$. Es kristallisiert triklin mit großer Annäherung an monokline Symmetrie. Die röntgenographisch ermittelten Daten sind:

$$a_0 = 14,3_5 \text{ \AA} \quad b_0 = 9,05 \text{ \AA} \quad c_0 = 14,5_0 \text{ \AA}$$

$$\alpha \text{ und } \gamma \sim 90^\circ \quad \beta = 113^\circ.$$

Das röntgenographische Achsenverhältnis ist:

$$a_0 : b_0 : c_0 = 1,590 : 1 : 1,601.$$

Die Molekülzahl pro Elementarzelle ist $n = 4$.

Infolge der großen Anzahl von zu bestimmenden Atomparametern konnte die Struktur nicht bis in alle Einzelheiten ermittelt werden. Morphologisch ergibt sich jedoch aus einer Näherungsstruktur, daß die kristallographisch als Verwachsungsebenen mit KCl gefundenen Ebenen (323) und $(\bar{1}21)$ ausschließlich mit Cl -Ionen besetzt sind, deren Entfernungen innerhalb der Fehlergrenze mit denjenigen in der (111)-Ebene von KCl übereinstimmen. Dadurch dürfte die Verwachsung mit KCl auch feinbaulich begründet sein.

Da beide Ebenen (323) und $(\bar{1}21)$ infolge ihrer gleichartigen Besetzung, gleichzeitig als simultane Verwachsungsebenen wirken, wird eine dreidimensionale Verteilung der Kaliumbleichloridgitterkomplexe im Kaliumchloridgitter bewirkt, so daß die von Käding beobachtete homogene Schwärzung der photographischen Platte bei den radiogrammetrischen Untersuchungen hierdurch eine mögliche Erklärung findet.

Schriftenverzeichnis.

1. O. Hahn, unter exp. Mitarbeit von H. Käding und R. Mumbrauer, Z. Krist. (A) **87**, 387—416. 1934.
2. H. Käding, Z. physikal. Ch. (A) **162**, 474. 1932.
3. Herty, Am. chem. J. **14**, 125. 1892. — Wells, Z. anorg. Ch. **3**, 495. 1893. — v. Ende, Z. anorg. Ch. **26**, 129. 1901. — Brönsted, Z. physikal. Ch. **80**, 213. — Kendall u. Sloan, J. Am. chem. Soc. **47**, 2306. 1925. — Demassieux, J. Am. chem. Soc. **20**, 233. 1923. — Burrage, J. chem. Soc. **1926**, 1703—1709.
4. V. M. Goldschmidt, Skrift. Norsk. Vid. Ak. Oslo, 1926; Z. Elektrochem. **34**, 453—463. 1928; Erg. d. techn. Röntgenkunde **2**, 151. 1931.
5. R. W. G. Wyckoff, The Analytical Expression of the Results of Space-Groups. 2nd ed Washington 1933.
6. James u. Brindley, Z. Krist. **78**, 470. 1934.
7. C. Gottfried u. E. Herlinger, Festschrift f. V. Goldschmidt, Heidelberg 1928, S. 127.
8. K. Spangenberg u. A. Neuhaus, Chemie der Erde **5**, 438—528. 1930.

Eingegangen den 21. März 1934.