

## Die Kristallstruktur der monoklinen Form von Europium(II)-jodid $\text{EuJ}_2$

VON H. BÄRNIGHAUSEN\* UND N. SCHULTZ†

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, 78 Freiburg i.Br., Albertstrasse 21, Deutschland

(Eingegangen am 15. Mai 1968)

The existence of two modifications of europium(II) iodide is reported. The orthorhombic form (space group  $Pbca$ ) is isostructural with  $\text{SrI}_2$ . The crystal structure of the monoclinic form (space group  $P2_1/c$ ) has been determined by the usual methods. Although the results suggest a general relationship to the room temperature modification of  $\text{ZrO}_2$  (Baddeleyite), there is a considerable difference between the immediate environments of the seven-coordinated cations  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Zr}^{4+}$ .

### Einleitung

Wie Pauling (1937) erstmals zeigte, stimmen die Ionenradien des zweiwertigen Europiums und Strontiums nahezu überein. In der Regel kristallisieren daher Europium(II)-verbindungen und die formelanalogen Strontiumverbindungen im gleichen Strukturtyp. Zu den wenigen Ausnahmen musste bis vor kurzem das Paar  $\text{EuJ}_2$ - $\text{SrJ}_2$  gerechnet werden (Bärnighausen & Rietschel, 1967), jedoch stellte sich im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit heraus, dass von  $\text{EuJ}_2$  ausser der bisher bekannten monoklinen Form (Bärnighausen, 1961) noch eine rhombisch kristallisierende Modifikation existiert, die mit  $\text{SrJ}_2$  isotyp ist. Wahrscheinlich hatten schon McGuire & Shafer (1964)  $\text{EuJ}_2$  in dieser Form erhalten. Ihr reines  $\text{EuJ}_2$ -Präparat, das zu magnetischen Messungen diente, zeigte nämlich ein anderes Debye-Scherrer-Diagramm als die bis dahin bekannte monokline Form.

In Tabelle 1 sind die Kristalldaten der beiden  $\text{EuJ}_2$ -Modifikationen zusammengestellt. Zu Vergleichszwecken wurden auch diejenigen von  $\text{SrJ}_2$  mit aufgenommen. Wie wir schon früher vermutet hatten (Bärnighausen & Rietschel, 1967), sind die engen metrischen Beziehungen zwischen den Elementarzellen die Folge einer weitgehenden strukturellen Verwand-

schaft. In der vorliegenden Publikation soll darauf jedoch noch nicht näher eingegangen werden. Wir beschränken uns hier auf die Ableitung und Beschreibung der Kristallstruktur der monoklinen Form von  $\text{EuJ}_2$  sowie auf einen Vergleich mit der strukturell recht ähnlichen Tieftemperaturform von Zirkondioxid  $\text{ZrO}_2$ , dem Mineral Baddeleyit (Smith & Newkirk, 1965).

### Experimentelles

Zur Reindarstellung von Europium(II)-jodid benutzten wir das in einer früheren Arbeit ausführlich beschriebene Verfahren der Hochvakuumdestillation (Bärnighausen, 1961). Bei der ersten Präparation erhielten wir erwartungsgemäss die bekannte monokline Form von  $\text{EuJ}_2$ ; ein weiterer Versuch unter ganz ähnlichen Bedingungen ergab jedoch ein Präparat, dessen Debye-Scherrer-Aufnahme zunächst nicht interpretiert werden konnte. Es gelang uns aber, aus dem in einzelnen Bereichen optisch homogen erstarrten  $\text{EuJ}_2$ -Destillat einen Splitter zu isolieren, der für Einkristalluntersuchungen geeignet war. Wir füllten ihn unter trockenem Stickstoff in eine dünnwandige Glaskapillare ab und fertigten mit  $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung Buerger-Präzessionsdiagramme mehrerer Schichten um die Richtungen  $[010]$  und  $[102]$  an. Die Auswertung der Filme führte auf eine rhombische Elementarzelle mit den in Tabelle 1 angegebenen Gitterkonstanten, und aus den beobachteten Auslöschungen konnte eindeutig auf die Raumgruppe  $Pbca$  geschlossen werden. Da diese Kristalldaten weitgehend denjenigen von  $\text{SrJ}_2$  entsprechen,

\* Gegenwärtige Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH), 75 Karlsruhe, Englerstr. 11, Deutschland.

† Gegenwärtige Anschrift: Dynamit Nobel, 7888 Rheinfelden, Deutschland.

Tabelle 1. Kristalldaten von  $\text{EuJ}_2$  (zwei Modifikationen) und von  $\text{SrJ}_2$

Die bei den Gitterkonstanten in Klammern angegebenen Zahlen sind abgeschätzte Standardabweichungen und beziehen sich jeweils auf die letzte Stelle der Messwerte.

Verbindung	Gitterkonstanten				Raumgruppe	Z	$D_x$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Literatur
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)				
$\text{EuJ}_2$ (monoklin)	7,62 (2)	8,23 (2)	7,88 (2)	98,0 (5)	$P2_1/c$ (No. 14)	4	5,51	Bärnighausen (1961)
	7,64 (2)	8,26 (2)	nicht neu bestimmt				5,47	diese Arbeit
$\text{EuJ}_2$ (rhombisch)	15,12 (3)	8,18 (2)	7,83 (2)		$Pbca$ (No. 61)	8	5,57	diese Arbeit
$\text{SrJ}_2$	15,22 (5)	8,22 (3)	7,90 (3)		$Pbca$ (No. 61)	8	4,59	Bärnighausen & Rietschel (1967)

lag der Schluss nahe, dass die bei der zweiten Präparation entstandene, bisher noch nicht beschriebene  $\text{EuJ}_2$ -Modifikation mit  $\text{SrJ}_2$  isotyp ist, eine Vermutung, die inzwischen durch die vollständige Strukturbestimmung beider Verbindungen bestätigt werden konnte.

Im Gegensatz zur rhombischen Form von  $\text{EuJ}_2$  enthielt das erstarrte Destillat der monoklinen Modifikation von vornherein keine geeigneten Einkristallsplitter. Wir konnten jedoch brauchbare Einkristalle durch mehrfach wiederholtes partielles Aufschmelzen und Erstarrenlassen polykristalliner Körner in unter Schutzgas abgeschmolzenen Quarzglas Kapillaren züchten. Da monoklines  $\text{EuJ}_2$  stark zur Zwillingbildung neigt, musste allerdings meistens die Aufwachsung eines mehr

oder weniger grossen Zweitindividuums in Kauf genommen werden. Auch der zur vorliegenden Arbeit verwendete Einkristall hatte noch einen kleinen Begleiter. Die einwandfreie Messung der Intensitäten einer genügend grossen Anzahl von Reflexen war aber trotzdem möglich, da nur bei jedem siebenten Reflex ungleichwertige Gitterpunkte beider Individuen fast genau aufeinander fielen. Zur quantitativen Charakterisierung der Zwillingbildung seien die von Donnay & Donnay (1959) vorgeschlagenen Grössen angegeben: Zwillingsebene (100), quasinormale Richtung [701], Zwillingindex  $n=7$  und Zwillingsschiefe  $\omega=0,47^\circ$ .

Die Strukturbestimmung der monoklinen Form von  $\text{EuJ}_2$  stützt sich ausschliesslich auf Buerger-Präzessions-

Tabelle 2. Atomkoordinaten von  $\text{EuJ}_2$  in der Raumgruppe  $P2_1/c$  sowie individuelle isotrope und anisotrope Schwingungsparameter der Atome

Von den Atomkoordinaten  $x, y$  und  $z$ , den Komponenten  $\beta_{ij}$  des Schwingungstensors und den zugehörigen Standardabweichungen in Klammern sind die  $10^5$ -fachen Werte angegeben. Die Parameter  $B$  beziehen sich auf den Temperaturfaktor der Form  $\exp(-B \sin^2 \theta/\lambda^2)$ , die Parameter  $\beta_{ij}$  auf den Ansatz  $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ .

	$x$	$y$	$z$	$B$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Eu	21375 (13)	44728 (12)	30521 (28)	$1,50 \pm 0,04 \text{ \AA}^2$	788 (14)	469 (10)	1635 (75)	-10 (12)	-261 (30)	12 (22)
J(1)	40093 (18)	10933 (18)	21577 (38)	$2,04 \pm 0,05$	900 (20)	786 (18)	2062 (108)	250 (17)	-404 (43)	-75 (32)
J(2)	-7653 (16)	26998 (16)	-487 (31)	$1,50 \pm 0,04$	730 (18)	573 (14)	1236 (87)	-22 (14)	-161 (32)	53 (27)

Tabelle 3. Vergleich zwischen den berechneten Struktur Faktoren  $F_c$  und den experimentell ermittelten Werten  $F_o$

Wenn in der Spalte  $F_o$  die Zahlenangabe fehlt, so lag der betreffende Reflex unterhalb der Wahrnehmbarkeitsgrenze; ein Strich bedeutet, dass der Reflex aus aufnahmetechnischen Gründen ('blinder Fleck') nicht messbar war. Die Vorzeichen der  $F_c$ -Werte, die von der Wahl des Ursprungs in der Elementarzelle abhängen, beziehen sich auf einen Nullpunkt, der gegenüber demjenigen von Tabelle 2 in  $z$ -Richtung um  $-\frac{1}{2}$  verschoben ist.

h	k	l	$F_o$	$F_c$	h	k	l	$F_o$	$F_c$	h	k	l	$F_o$	$F_c$	h	k	l	$F_o$	$F_c$
1	0	0	-	89	9	4	0	28	24	-6	1	1	67	69	1	3	1	200	-209
2	0	0	40	-34	1	5	0	88	-90	-5	1	1	20	-17	2	3	1	28	26
3	0	0	56	-57	2	5	0	20	-17	-4	1	1	72	-78	3	3	1	26	26
4	0	0	57	-50	3	5	0	227	225	-3	1	1	171	-200	4	3	1	90	86
5	0	0	182	158	4	5	0	152	150	-2	1	1	235	266	5	3	1	16	-17
6	0	0	201	-197	5	5	0	18	12	-1	1	1	-	141	6	3	1	44	-44
7	0	0	152	-153	6	5	0	81	-73	0	1	1	-	-81	7	3	1	72	73
8	0	0	56	-56	7	5	0	26	-25	1	1	1	100	-83	8	3	1	28	32
9	0	0	8	1	8	5	0	52	52	2	1	1	149	-140	9	3	1	26	25
10	0	0	73	76	9	5	0	23	-21	3	1	1	274	269	10	3	1	30	-29
1	1	0	-	-55	0	6	0	184	-193	4	1	1	41	35	-10	4	1	44	-42
2	1	0	221	219	1	6	0	41	-39	5	1	1	121	-121	-9	4	1	67	-71
3	1	0	113	108	2	6	0	11	-7	6	1	1	57	-55	-8	4	1	28	28
4	1	0	234	220	3	6	0	-	1	7	1	1	38	-38	-7	4	1	71	72
5	1	0	54	53	4	6	0	36	33	8	1	1	105	113	-6	4	1	26	-25
6	1	0	50	-44	5	6	0	36	-33	9	1	1	11	-10	-5	4	1	47	-47
7	1	0	30	25	6	6	0	81	77	10	1	1	49	-52	-4	4	1	32	-22
8	1	0	55	-55	7	6	0	75	68	-10	2	1	11	15	-3	4	1	178	193
9	1	0	16	-20	8	6	0	21	19	-9	2	1	36	-38	-2	4	1	164	180
10	1	0	60	-59	1	7	0	66	-65	-8	2	1	32	38	-1	4	1	104	-107
0	2	0	32	32	2	7	0	159	-158	-7	2	1	91	93	0	4	1	112	-113
1	2	0	141	-143	3	7	0	83	79	-6	2	1	88	-91	1	4	1	46	-46
2	2	0	232	-229	4	7	0	30	-28	-5	2	1	-	-4	2	4	1	107	110
3	2	0	103	-97	5	7	0	52	-55	-4	2	1	118	-132	3	4	1	16	16
4	2	0	107	98	6	7	0	43	-36	-3	2	1	60	67	4	4	1	189	-197
5	2	0	206	198	0	8	0	11	-2	-2	2	1	114	132	5	4	1	78	-79
6	2	0	57	58	1	8	0	26	-24	-1	2	1	220	-245	6	4	1	28	28
7	2	0	14	-1	2	8	0	126	121	0	2	1	41	45	7	4	1	83	85
8	2	0	40	39	3	8	0	69	65	1	2	1	76	-76	8	4	1	26	27
9	2	0	57	54	4	8	0	90	-85	2	2	1	170	172	9	4	1	51	-52
10	2	0	34	30	5	8	0	50	-49	3	2	1	140	139	10	4	1	16	14
1	3	0	274	-315	6	8	0	46	-43	4	2	1	164	-162	-10	5	1	-	5
2	3	0	-81	81	1	9	0	-	4	5	2	1	63	60	-9	5	1	28	-30
3	3	0	133	-125	2	9	0	11	9	6	2	1	20	-19	-8	5	1	26	22
4	3	0	57	53	3	9	0	46	38	7	2	1	64	62	-7	5	1	74	-81
5	3	0	118	-110	4	9	0	38	36	8	2	1	11	11	-6	5	1	26	-24
6	3	0	164	-154	5	9	0	-	2	9	2	1	88	-94	-5	5	1	23	-23
7	3	0	71	71	0	10	0	56	-56	10	2	1	16	15	-4	5	1	69	-71
8	3	0	54	53	1	10	0	60	-61	-10	3	1	16	19	-3	5	1	104	108
9	3	0	94	89	2	10	0	87	85	-9	3	1	28	-35	-2	5	1	58	-58
0	4	0	49	42	3	10	0	57	54	-8	3	1	8	9	-1	5	1	95	97
1	4	0	205	224	4	10	0	68	-61	-7	3	1	20	22	0	5	1	102	100
2	4	0	14	-10	1	11	0	8	8	-6	3	1	88	94	1	5	1	8	-6
3	4	0	43	-39	2	11	0	43	37	-5	3	1	55	51	2	5	1	138	142
4	4	0	69	61	1	12	0	-	3	-4	3	1	98	-104	3	5	1	86	-88
5	4	0	126	-118	-10	1	1	16	18	-3	3	1	16	7	4	5	1	16	8
6	4	0	16	-15	-9	1	1	16	-20	-2	3	1	57	-14	5	5	1	16	-15
7	4	0	108	-103	-8	1	1	100	-109	-1	3	1	57	62	6	5	1	81	-84
8	4	0	52	-53	-7	1	1	64	69	0	3	1	78	-78	7	5	1	16	16

Table 3 (Fort.)

-11	0	2	36	36	0	2	2	-	-307	7	4	2	43	-42	-6	8	2	34	28	2	4	3	142	-146	5	9	4	-2	
-10	0	2	76	-68	1	2	2	55	-47	8	4	2	16	-14	-5	8	2	16	16	3	4	3	41	-36	4	1	5	50	-49
-9	0	2	30	-26	2	2	2	70	68	9	4	2	66	-63	-4	8	2	-1	4	4	3	98	104	5	1	5	120	-120	
-8	0	2	28	17	3	2	2	30	-28	10	4	2	32	34	-3	8	2	56	-52	2	5	3	49	-46	6	1	5	64	62
-7	0	2	56	-53	4	2	2	51	-45	-10	5	2	28	29	-2	8	2	51	-42	3	5	3	62	59	4	2	5	82	-83
-6	0	2	59	-59	5	2	2	11	18	-9	5	2	75	60	0	8	2	149	146	2	6	3	54	-54	5	2	5	70	70
-5	0	2	231	-281	6	2	2	165	158	-8	5	2	79	65	1	8	2	67	67	4	6	3	78	78	6	2	5	49	51
-4	0	2	20	22	7	2	2	131	131	-7	5	2	52	-41	2	8	2	16	15	3	6	3	143	138	4	3	5	41	-37
-3	0	2	186	213	8	2	2	8	8	-6	5	2	98	-98	1	8	2	58	-56	4	6	3	78	78	5	3	5	7	11
-2	0	2	-	74	9	2	2	23	-24	-5	5	2	8	-3	3	8	2	20	-23	2	7	3	16	12	6	3	5	7	11
-1	0	2	-	160	10	2	2	-	-13	-4	5	2	16	14	4	8	2	91	93	3	7	3	52	53	4	4	5	105	-107
0	0	2	-	-142	-11	3	2	59	-55	-3	5	2	38	-32	5	8	2	26	-27	4	7	3	18	15	5	4	5	43	35
1	0	2	274	325	-10	3	2	56	-49	-2	5	2	190	-205	-5	9	2	23	-20	2	8	3	91	-91	6	4	5	62	60
2	0	2	279	289	-9	3	2	34	28	-1	5	2	121	-125	-4	9	2	11	-9	3	8	3	13	-9	4	5	5	34	-33
3	0	2	88	-85	-8	3	2	34	-38	0	5	2	114	117	-3	9	2	8	-16	4	8	3	46	-42	5	5	5	20	17
4	0	2	84	-82	-7	3	2	16	-17	1	5	2	144	148	-2	9	2	41	-40	2	9	3	101	107	6	5	5	70	-73
5	0	2	245	-240	-6	3	2	70	-61	2	5	2	77	72	-1	9	2	11	-9	3	9	3	43	43	4	6	5	30	26
6	0	2	49	45	-5	3	2	66	59	3	5	2	69	-68	0	9	2	-	9	4	9	3	30	-27	5	6	5	43	36
7	0	2	6	6	-4	3	2	243	283	4	5	2	47	52	1	9	2	23	23	2	10	3	57	55	6	6	5	49	50
8	0	2	118	-120	-3	3	2	40	39	5	5	2	137	138	2	9	2	26	24	3	10	3	30	23	4	7	5	57	53
9	0	2	30	-33	-2	3	2	57	55	6	5	2	54	-45	3	9	2	11	10	4	10	3	49	43	5	7	5	64	59
-10	1	2	20	27	-1	3	2	66	-61	7	5	2	49	-49	4	10	2	11	15	2	11	3	11	16	6	7	5	28	22
-9	1	2	83	83	0	3	2	43	39	8	5	2	103	-102	3	0	4	30	28	3	0	4	173	178	4	8	5	32	-29
-8	1	2	16	20	1	3	2	162	170	9	5	2	11	-13	-5	10	2	32	32	4	0	4	32	-29	6	8	5	16	14
-7	1	2	23	20	2	3	2	248	-256	-7	6	2	30	28	-4	10	2	16	18	5	0	4	44	-43	5	0	6	23	-22
-6	1	2	65	-63	3	3	2	166	-167	-7	6	2	28	30	-3	10	2	66	-65	3	1	4	115	115	6	0	6	40	-38
-5	1	2	84	-93	4	3	2	145	-139	-5	6	2	102	103	-2	10	2	55	-56	4	1	4	60	57	7	0	6	23	-22
-4	1	2	6	-5	5	3	2	1	1	-4	6	2	10	-12	-1	10	2	78	72	5	1	4	52	54	5	1	6	8	15
-3	1	2	181	-208	6	3	2	103	101	-3	6	2	65	-53	0	10	2	6	6	3	2	4	78	79	6	1	6	20	18
-2	1	2	-	-113	7	3	2	91	-86	-2	6	2	44	-38	1	10	2	23	-27	4	2	4	108	105	7	1	6	49	-49
-1	1	2	-	-127	8	3	2	16	18	-1	6	2	74	-73	2	10	2	71	-71	5	2	4	57	56	5	2	6	86	90
0	1	2	-	7	9	3	2	47	46	0	6	2	11	14	3	10	2	16	-21	3	3	4	46	-48	6	2	6	83	85
1	1	2	213	237	10	3	2	63	65	1	6	2	113	-112	4	10	2	94	93	4	3	4	134	-130	7	2	6	30	28
2	1	2	20	21	-11	4	2	11	-7	2	6	2	91	-89	-4	11	2	-	7	5	3	4	69	-73	5	3	6	36	-34
3	1	2	145	148	-10	4	2	11	11	3	6	2	28	28	-3	11	2	28	-25	3	4	4	51	-51	6	3	6	8	-1
4	1	2	91	84	-9	4	2	32	-32	4	6	2	28	25	-2	11	2	45	50	4	4	4	58	55	7	3	6	41	-41
5	1	2	86	81	-8	4	2	34	-34	5	6	2	91	89	-1	11	2	11	16	5	4	4	93	-100	5	4	6	16	-16
6	1	2	94	88	-7	4	2	-	-5	6	6	2	7	7	0	11	2	32	-34	3	5	4	145	148	6	4	6	20	-20
7	1	2	91	-88	-6	4	2	125	-131	7	6	2	8	8	1	11	2	-	-4	4	5	4	14	16	7	4	6	80	-64
8	1	2	31	-37	-5	4	2	16	-17	-6	7	2	30	-23	2	11	2	27	-30	5	5	4	58	-61	5	5	6	67	65
9	1	2	51	-54	-4	4	2	60	-58	-5	7	2	67	65	3	11	2	36	41	3	6	4	59	-54	8	5	6	51	-41
-10	2	2	44	-42	-3	4	2	40	35	-4	7	2	57	57	4	11	2	-	-8	4	6	4	34	24	7	6	6	52	-47
-9	2	2	10	-10	-2	4	2	145	155	-3	7	2	122	124	2	1	3	16	17	5	6	4	26	25	5	6	6	51	-47
-8	2	2	83	86	-1	4	2	49	-37	-2	7	2	85	-81	3	1	3	188	-188	3	7	4	28	25	5	6	6	18	18
-7	2	2	105	113	0	4	2	183	187	-1	7	2	10	-12	4	1	3	16	11	4	7	4	54	-48	5	7	6	43	36
-6	2	2	62	55	1	4	2	60	60	0	7	2	80	80	2	2	3	13	-15	5	7	4	94	-101	6	1	7	82	-69
-5	2	2	55	-41	2	4	2	81	81	1	7	2	20	-21	3	2	3	36	-29	3	8	4	19	-12	6	2	7	28	-30
-4	2	2	50	52	4	4	2	75	72	2	7	2	7	8	4	2	3	196	205	4	8	4	100	-93	6	3	7	6	6
-3	2	2	88	98	4	4	2	160	-153	3	7	2	164	-174	2	3	3	114	-118	5	8	4	20	11	6	4	7	30	-27
-2	2	2	49	-46	5	4	2	-	-1	4	7	2	41	-43	3	3	3	47	-44	3	9	4	30	31	6	4	7	30	-27
-1	2	2	-	-234	6	4	2	90	-85	5	7	2	51	52	4	3	3	23	23	4	9	4	18	12					

diagramme, und zwar wurden mit Mo  $K\alpha$ -Strahlung folgende Filme sowohl integrierend als auch nicht-integrierend aufgenommen: Äquator, 1. und 2. Schicht um [001] sowie Äquator, 1., 2. und 3. Schicht um [101]. Zum Photometrieren der integrierten Filme benutzten wir ein Schnellphotometer der optischen Werke Jena; die Intensitäten der sehr schwachen Reflexe wurden auf den nicht-integrierten Aufnahmen durch Vergleich mit einer Schwärzungsskala geschätzt. Nach Berücksichtigung der Lorentz- und Polarisationsfaktor-korrektur, nicht aber des Absorptionseinflusses, haben wir die Messwerte der verschiedenen Filme an Hand der zahlreichen Reflexe gleicher Indizierung auf eine gemeinsame, wenn auch noch relative Basis gebracht (experimentelles 'scaling'). Im absoluten Mass wurden die  $F_o$ -Werte der 598 kristallographisch ungleichwertigen, in Tabelle 3 aufgeführten Reflexe durch Anpassung an die berechneten Strukturaktoren  $F_c$  erhalten.

### Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Zur Ableitung des Strukturmodells berechneten wir eine dreidimensionale Patterson-Synthese. Der Versuch, allein durch Auswertung der Harker-Ebene  $P(u\frac{1}{2}w)$  eine plausible Lösung zu finden, scheiterte daran, dass die eigentlichen Maxima teilweise durch 'Nicht-Harker-Peaks' überdeckt waren. Aber auch im

dreidimensionalen Patterson-Raum lagen als Folge der pseudosymmetrischen Atomanordnung zahlreiche ungleichwertige Maxima so eng zusammen, dass sie ineinander übergingen und dementsprechend nur ungenau zugeordnet werden konnten. Es überraschte uns daher nicht, dass die erste Strukturfaktor-kontrollrechnung für den Zuverlässigkeitsindex  $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_c|$  den relativ schlechten Wert 0,36 ergab. Das Strukturmodell liess sich aber nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate innerhalb weniger Zyklen bis auf  $R=0,064$  verfeinern. (In die Berechnung von  $R$  sind die Reflexe mit  $F_o=0$  nicht einbezogen.) Wir minimalisierten  $\Sigma \omega (|F_o| - |F_c|)^2$ , wobei wir für die Gewichte  $\omega$  folgendes Schema wählten:  $\omega = (F_o/64)^2$  für  $F_o < 64$ ,  $\omega = (64/F_o)^2$  für  $F_o \geq 64$  und  $\omega = 1/16$  für  $F_o = 0$ .

Tabelle 2 enthält die Ergebnisse der Strukturbestimmung. Als Beleg sind in Tabelle 3 die Strukturaktoren  $F_o$  und  $F_c$  angegeben. Den berechneten Werten  $F_c$  liegen die Daten von Tabelle 2 zugrunde sowie die Atomformfaktoren  $f_o$  für  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{J}^-$  nach Cromer & Waber (1965). An den Funktionswerten  $f_o$  haben wir noch eine Dispersionskorrektur nach der Näherungsformel  $f = f_o + \Delta f' + \frac{1}{2}(\Delta f'')^2 / (f_o + \Delta f')$  angebracht (James, 1950), wobei für  $\Delta f'$  und  $\Delta f''$  die Werte aus den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) verwendet wurden.

### Diskussion der Struktur

Die Kristallstruktur der monoklinen Form von  $\text{EuJ}_2$  ist mit der bei Zimmertemperatur stabilen Modifikation von  $\text{ZrO}_2$  (Baddeleyit) eng verwandt, wie die Gegenüberstellung der wichtigsten strukturellen Daten beider Verbindungen unmittelbar erkennen lässt (Tabelle 4). Insbesondere stimmen die Ortsparameter von Eu und Zr sowie von J(2) und O(2) in relativ engen Grenzen überein. Die auffälligen Differenzen zwischen den Koordinatenwerten  $y$  und  $z$  von J(1) und O(1) lassen dagegen Zweifel aufkommen, ob man im vorliegenden Falle noch von Isotypie sprechen soll oder nicht. Tatsächlich wirken sich die letztgenannten Parameterunterschiede auf den strukturellen Feinbau erheblich aus. So zeigt eine genaue Analyse der Bindungslängen und -winkel, dass die für das Koordinationspolyeder des Zirkons gegebene Beschreibung (McCullough & Trueblood, 1959) nicht auf dasjenige des Europiums übertragen werden kann, was wir im folgenden näher begründen wollen.

Tabelle 4. Vergleich der Kristalldaten, Atomkoordinaten und berechneten Ionenradienquotienten von  $\text{EuJ}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  (Baddeleyit)

Die Angaben über  $\text{ZrO}_2$  wurden einer Arbeit von Smith & Newkirk (1965) entnommen, jedoch mussten die Atomkoordinaten  $x_0$ ,  $y_0$  und  $z_0$  transformiert werden, um die gleiche Aufstellung wie bei  $\text{EuJ}_2$  zu erreichen. Umrechnungsformeln:  $x = \pm(\frac{1}{2} - x_0)$ ,  $y = \pm(\frac{1}{2} - y_0)$ ,  $z = \pm(\frac{1}{2} - z_0)$ . Das positive Vorzeichen vor den Klammern bezieht sich auf Zr und O(1), das negative auf O(2).

	$\text{EuJ}_2$	$\text{ZrO}_2$
Gitterkonstanten	$\left\{ \begin{array}{l} 7,64 \text{ \AA} \\ 8,26 \\ 7,88 \\ 98^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 5,145 \text{ \AA} \\ 5,2075 \\ 5,3107 \\ 99^\circ 14' \end{array} \right.$
Z	4	4
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Kation	$\left\{ \begin{array}{l} x \\ y \\ z \end{array} \right. \begin{array}{l} 0,2138 \\ 0,4473 \\ 0,3052 \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,2242 \\ 0,4596 \\ 0,2911 \end{array} \right.$
Anion (1)	$\left\{ \begin{array}{l} x \\ y \\ z \end{array} \right. \begin{array}{l} 0,4009 \\ 0,1093 \\ 0,2158 \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,4297 \\ 0,1641 \\ 0,1594 \end{array} \right.$
Anion (2)	$\left\{ \begin{array}{l} x \\ y \\ z \end{array} \right. \begin{array}{l} -0,0765 \\ 0,2700 \\ -0,0049 \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} -0,0577 \\ 0,2549 \\ -0,0211 \end{array} \right.$
$r(\text{Kation})$	$1,17 \text{ \AA}$	$0,80 \text{ \AA}$
$r(\text{Anion})$	$2,16 \text{ \AA}$	$1,40 \text{ \AA}$
	$=0,542$	$=0,572$

Sowohl in  $\text{ZrO}_2$  als auch in  $\text{EuJ}_2$  ist das Kation von 7 Anionen umgeben. Nach Muetterties & Wright (1967) kommen für die geometrische Anordnung der Liganden bei der Koordinationszahl 7 sechs verschiedene Polyeder in Frage, von denen hier aber nur die zwei bisher wenig beachteten Modelle mit der Symmetrie  $m$  interessieren; das sind diejenigen Polyeder, die von den Autoren unter dem Stichwort 'tetragonal base-trigonal base' gemeinsam behandelt wurden. Wie

es die Bezeichnung andeutet, befindet sich bei diesen Modellen das Zentralatom zwischen zwei zueinander parallelen Flächen, von denen die eine durch vier Liganden in Form eines Quadrats und die andere von den drei übrigen Liganden in Form eines gleichseitigen Dreiecks begrenzt wird. Die geforderte Polyedersymmetrie  $m$  schränkt die azimutale Lage des Dreiecks in Bezug auf das Quadrat ein, und zwar sind nur zwei verschiedene Orientierungen möglich: Entweder liegt eine Dreiecksseite parallel zu einer Seite des Quadrats (Konfiguration I) oder sie liegt parallel zu einer Diagonalen des Quadrats (Konfiguration II). Fig. 1 gibt massstabgerecht das Koordinationspolyeder des Europiums in einer Blickrichtung wieder, die unmittelbar erkennen lässt, dass hier die Konfiguration I vorliegt. Zwar ist die vom Idealmodell verlangte Symmetrie  $m$  nicht streng erfüllt, da das Zentralatom nur die Punktsymmetrie 1 hat, jedoch kann als gute Näherung für  $m$  eine Pseudospiegelebene gelten, die senkrecht auf der Zeichenebene steht und durch die Atome Eu sowie J(1'') verläuft. Um diesen Gesichtspunkt auch an Hand von Zahlenwerten demonstrieren zu können, sind in Tabelle 5 die Polyederabmessungen und -winkel derart angeordnet, dass jeweils solche Daten nebeneinander stehen, die bei streng gültiger Spiegelsymmetrie genau gleich sein müssten. Für die Einordnung des Polyeders ist ausser der Symmetrie  $m$  noch die Frage bedeutungsvoll, ob die vom Idealmodell geforderte Parallelität zwischen Quadrat und Dreieck innerhalb enger Toleranzgrenzen erfüllt ist. Diese Kontrolle ist wichtig, weil bei gegebener Symmetrie  $m$  zunächst noch zwei Wahlmöglichkeiten für das Flächenpaar 'Quadrat-Dreieck' bestehen, und zwar muss ausser der in Fig. 1 dargestellten Kombination auch das Flächenpaar J(2)-J(2')-J(2'')-J(2''') und J(1)-J(1')-J(1'') erwogen werden. Im Falle des Europium-Koordinationspolyeders entscheidet die für beide Möglichkeiten durchgeführte Berechnung des Winkels zwischen den Flächennormalen auf Quadrat und Dreieck zugunsten von Fig. 1. So ergibt sich zwischen dem Dreieck J(1'')-J(2'')-J(2''') und der durch Ausgleichsrechnung ermittelten Ebene J(1)-J(1')-J(2)-J(2') ein Winkel von  $2,2^\circ$ , während der entsprechende Winkel der anderen Kombination rund  $13^\circ$  beträgt.

Wendet man die für das vorliegende Polyedermodell als entscheidend erkannten Kriterien (Lage der Spiegelebene, Parallelität von Quadrat und Dreieck) nun auch zum Aufsuchen der idealisierten Figur des Zr-Koordinationspolyeders an, so findet man in Übereinstimmung mit der Beschreibung von McCullough & Trueblood (1959), dass hier bei sinnentsprechender Übertragung der Atombezeichnung nur die Ebenen O(2)-O(2')-O(2'')-O(2''') und O(1)-O(1')-O(1'') als annähernd parallel gelten können (Winkel etwa  $7^\circ$ ) und dass die Pseudospiegelebene durch die Atome O(1), O(2) und O(2'') verläuft (Konfiguration II).

Auf Grund dieser Ergebnisse unterscheiden sich die Koordinationspolyeder in  $\text{EuJ}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  nicht nur dadurch, dass die im Sinne des Quadrat-Dreieck-

Modells ausgewählten Flächenpaare verschieden sind, sondern vor allem auch dadurch, dass die Pseudospiegelebenen nicht zusammenfallen. Es sei aber betont, dass die genannten Differenzen für den Aufbau der Gesamtstruktur praktisch bedeutungslos sind. So findet man in  $\text{EuJ}_2$  die gleiche Art der Polyederverknüpfung wie in  $\text{ZrO}_2$ , was sich an der weitgehenden Übereinstimmung der Koordinationsverhältnisse der Anionen erkennen lässt (Tabelle 6). Auch kann die von Smith & Newkirk (1965) für den Baddeleyit aufgezeigte und ausführlich dargestellte Beziehung zum Fluorit-Typ ohne weiteres auf  $\text{EuJ}_2$  übertragen werden. Wir möchten daher an dieser Stelle auf eine Beschreibung der Gesamtstruktur (Fig. 2) verzichten.

Abschliessend seien noch für  $\text{EuJ}_2$  die thermischen Schwingungen der Atome insoweit besprochen, als direkte Beziehungen zur Struktur erkennbar sind. Zunächst fällt auf (Tabelle 2), dass der Parameter  $B$  des Debye-Waller-Faktors von  $J(2)$  mit demjenigen von  $\text{Eu}$  übereinstimmt, während der  $B$ -Wert von  $J(1)$  erheblich grösser ist. Die stärkere thermische Bewegung von  $J(1)$  gegenüber  $J(2)$  hängt zweifellos damit zusammen, dass  $J(1)$  nur drei,  $J(2)$  dagegen vier  $\text{Eu}$ -Nachbarn hat.

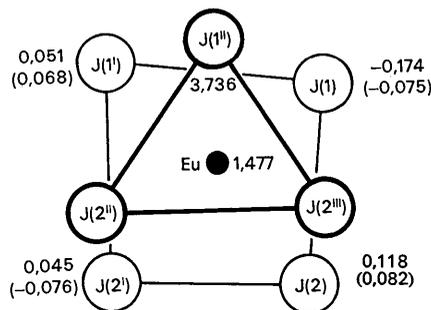


Fig. 1. Massstabgerechte Projektion des Europium-Koordinationspolyeders parallel zur Normalen auf der Fläche  $J(1'')-J(2'')-J(2''')$ . Als Bezugspunkt für die in Å-Einheiten neben den Atomen angegebenen Höhen wählen wir den Fusspunkt des Lotes vom  $\text{Eu}$ -Atom auf die Ebene  $J(1)-J(1'')-J(2'')-J(2)$ . Die Normale dieser Ebene, deren Gleichung aus den Koordinatenwerten der vier Atome nach einem Ausgleichsverfahren ermittelt wurde (Schomaker, Waser, Marsh & Bergman, 1959), weicht von der Blickrichtung um  $2,2^\circ$  ab, wobei sich die Normalenprojektion fast genau parallel zur Geraden  $J(1'')-J(2'')$  abbildet. Die eingeklammerten Zahlen (ebenfalls in Å-Einheiten) sind die Abstände der vier Atome von der berechneten Ebene.

Tabelle 5. Abstände (Å) und Winkel ( $^\circ$ ) am Europium-Koordinationspolyeder

Die besondere Anordnung der Daten wurde gewählt, um zu zeigen, dass linke und rechte Polyederhälfte gemäss Fig. 1 angenähert spiegelsymmetrisch zueinander liegen (vgl. Text). Von den Winkeln der Polyederdreiecke wurden zur Platzersparnis jeweils nur zwei aufgenommen, da der dritte leicht berechnet werden kann. Während bei den in runden Klammern angegebenen Standardabweichungen auch die Ungenauigkeit der Gitterkonstanten enthalten ist (Tabelle 1), beziehen sich die Werte in eckigen Klammern allein auf die Atomkoordinatenfehler (Tabelle 2). Die Standardabweichungen sind entsprechend ihrer Stellenzahl den letzten Ziffern der Funktionswerte zuzuordnen.

Eu-J(1')	3,259 (8) [2]	Eu-J(1)	3,259 (7) [2]
Eu-J(1'')	3,381 (15) [4]	Eu-J(2'')	3,362 (11) [3]
Eu-J(2')	3,337 (8) [3]	Eu-J(2)	3,394 (16) [2]
Eu-J(2'')	3,387 (9) [3]		
J(2')-J(2'')	3,954 (10) [0]	J(2)-J(2'')	3,954 (10) [0]
J(2)-J(2')	3,974 (9) [3]	J(1'')-J(2'')	4,040 (16) [2]
J(1'')-J(2')	4,192 (11) [2]	J(1)-J(2)	4,040 (16) [2]
J(1')-J(2)	4,397 (20) [2]	J(1)-J(1'')	4,574 (9) [2]
J(1')-J(1'')	4,304 (15) [6]		
J(1)-J(1')	4,406 (10) [1]	J(1)-J(2'')	4,626 (18) [3]
J(2'')-J(2''')	4,609 (11) [3]	J(2)-Eu-J(2'')	71,6 (2)
J(1')-J(2'')	4,757 (17) [3]	J(1'')-Eu-J(2'')	73,6 (3)
J(2')-Eu-J(2'')	72,0 (2)	J(1)-Eu-J(2)	74,7 (2)
J(2)-Eu-J(2')	71,8 (3)	J(1)-Eu-J(1'')	87,1 (2)
J(1'')-Eu-J(2')	77,2 (2)		
J(1')-Eu-J(2')	82,8 (4)	J(1)-Eu-J(2'')	88,6 (2)
J(1')-Eu-J(1'')	80,8 (4)		
J(1)-Eu-J(1')	85,1 (2)	J(2)-J(1)-J(2'')	53,8 (2)
J(2'')-Eu-J(2''')	86,9 (3)	J(1)-J(2'')-J(2)	55,5 (4)
J(1')-Eu-J(2')	92,3 (3)	J(1'')-J(1)-J(2'')	52,1 (3)
J(2')-J(1')-J(2'')	51,0 (2)	J(1)-J(2'')-J(1'')	63,3 (2)
J(1')-J(2'')-J(2)	59,8 (4)	J(1'')-J(2'')-J(2')	57,5 (1)
J(1'')-J(1')-J(2'')	54,8 (3)	J(1')-J(1)-J(1'')	57,2 (2)
J(1')-J(2'')-J(1'')	57,1 (2)	J(1)-J(1')-J(2)	91,1 (2)
J(1'')-J(2'')-J(2'')	54,4 (2)	J(1)-J(2)-J(2')	93,4 (2)
J(1)-J(1')-J(1'')	63,3 (1)	J(2)-J(2'')-J(2')	84,3 (2)
J(1)-J(1')-J(2)	83,0 (2)	J(2')-J(2)-J(2'')	95,8 (2)
J(1')-J(2')-J(2)	92,1 (1)		
J(2')-J(2'')-J(2''')	86,5 (2)		
J(2)-J(2')-J(2'')	93,3 (2)		

Tabelle 6. Vergleich der Nachbarschaftsverhältnisse um die Anionen in  $\text{EuJ}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  (Baddeleyit)

Zur Charakterisierung der recht ähnlichen Verhältnisse sind die Bindungswinkel (in Grad) an je einem gemäss Fig. 2 geeigneten Anion der 'Sorte' (1) und (2) aufgeführt. Die bei  $\text{EuJ}_2$  in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die 1. Stelle nach dem Komma.

	$\text{EuJ}_2$	Analoge Winkel in $\text{ZrO}_2$
$\text{Eu}-\text{J}(1'')-\text{Eu}^{\text{II}}$	99,2 (4)	104,4
$\text{Eu}-\text{J}(1'')-\text{Eu}^{\text{I}}$	100,7 (2)	109,1
$\text{Eu}^{\text{I}}-\text{J}(1'')-\text{Eu}^{\text{II}}$	142,2 (1)	145,9
$\text{Eu}-\text{J}(2''')-\text{Eu}^{\text{IV}}$	93,1 (3)	103,8
$\text{Eu}-\text{J}(2''')-\text{Eu}^{\text{I}}$	98,4 (2)	100,3
$\text{Eu}-\text{J}(2''')-\text{Eu}^{\text{III}}$	102,5 (2)	105,7
$\text{Eu}^{\text{I}}-\text{J}(2''')-\text{Eu}^{\text{IV}}$	102,8 (2)	100,4
$\text{Eu}^{\text{I}}-\text{J}(2''')-\text{Eu}^{\text{III}}$	108,2 (3)	107,5
$\text{Eu}^{\text{III}}-\text{J}(2''')-\text{Eu}^{\text{IV}}$	142,5 (2)	134,4

Bemerkenswert ist ferner, dass die Analyse der thermischen Anisotropie (Tabelle 7) für alle Atome auf nahezu die gleiche Orientierung der jeweils grössten Schwingungsamplitude  $r_3$  führt und dass diese Vorzugsrichtung senkrecht auf der Ebene  $(\bar{1}02)$  steht. Wie Fig. 2 erkennen lässt, nimmt nämlich die Ebene  $(\bar{1}02)$  insofern eine Sonderstellung ein, als sich die  $\text{EuJ}_2$ -Struktur parallel zu ihr aus dichtbesetzten, relativ weit voneinander entfernten und nur aus J-Ionen bestehenden Netzen aufbaut, zwischen denen die  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen in Hohlräumen vom Typ der Fig. 1 eingelagert sind.

### Zusammenstellung der verwendeten Rechenprogramme

H. Bärnighausen, *ALGOL-Programm zur Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur für Buerger-Präzessionsaufnahmen* (1964).

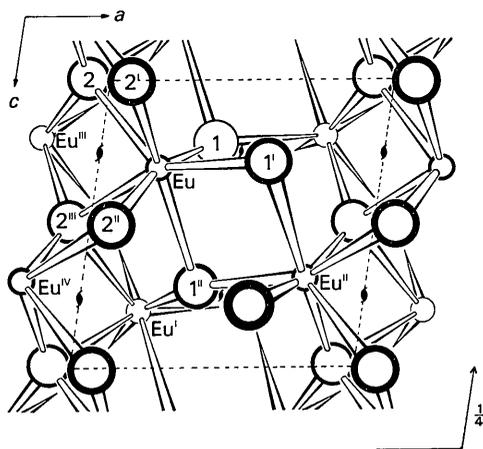


Fig. 2. Schematische Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{EuJ}_2$  parallel zur  $b$ -Achse. Ausser den gestrichelten Linien, welche die Begrenzung der Elementarzelle markieren, sind noch die Symmetrieelemente des Raumgruppensymbols  $P2_1/c$  eingetragen. Die Bezifferung der J-Atome (grosse Kreise) deckt sich mit derjenigen in Fig. 1.

Tabelle 7. Analyse der thermischen Anisotropie für  $\text{EuJ}_2$ 

In den ersten drei Zeilen sind die Eigenwerte  $r_i$  der Ellipsoide der thermischen Schwingungen aufgeführt ( $r$  = Wurzel aus dem mittleren Amplitudenquadrat in Å-Einheiten). Die übrigen Zeilen enthalten die Winkel  $r_i, e_j$  (in Grad) zwischen den Hauptachsen und einem Orthogonalsystem, dessen Orientierung zu den Achsen der Elementarzelle durch die Vektorbeziehungen  $e_1 = a, e_2 = b, e_3 = a \times b$  gegeben ist. Die Zahlen in Klammern sind Standardabweichungen; bei den Eigenwerten beziehen sie sich auf die 3. Stelle nach dem Komma.

	Eu	J(1)	J(2)
$r_1$	0,127 (1)	0,134 (2)	0,136 (2)
$r_2$	0,139 (2)	0,165 (2)	0,140 (2)
$r_3$	0,241 (6)	0,278 (7)	0,208 (8)
$r_1, e_1$	88 (6)	37 (2)	28 (3)
$r_1, e_2$	2 (6)	123 (3)	90 (20)
$r_1, e_3$	90 (3)	75 (2)	62 (3)
$r_2, e_1$	154 (1)	114 (3)	92 (18)
$r_2, e_2$	88 (7)	144 (3)	175 (2)
$r_2, e_3$	116 (1)	115 (2)	86 (9)
$r_3, e_1$	116 (1)	117 (1)	117 (2)
$r_3, e_2$	89 (1)	104 (1)	85 (2)
$r_3, e_3$	26 (1)	30 (1)	28 (2)

A. von Plehwe & H. Bärnighausen, *Programm zur Berechnung von dreidimensionalen Fourier-Synthesen* (1963).

A. Lehmann, *Anschlussprogramm zur graphischen Darstellung der Fourier-Synthesen mit Hilfe des lochstreifengesteuerten Zeichengerätes der Firma Benson, Frankreich* (1967).

W. R. Busing, K. O. Martin & H. A. Levy, *ORFLS, A Fortran Crystallographic Least-squares Program*. ORNL-TM-305, Oak Ridge, Tennessee (1962).

W. R. Busing, K. O. Martin & H. A. Levy, *ORFFE, A Fortran Crystallographic Function and Error Program*. ORNL-TM-306, Oak Ridge, Tennessee (1964).

Die Rechnungen mit Hilfe der letzten beiden Programme wurden an der Anlage IBM 7040 des Rechenzentrums der Universität Freiburg i.Br. ausgeführt, für die übrigen Programme stand uns die Anlage Siemens 2002 zur Verfügung.

Wir danken Herrn Prof. Dr G. Brauer für die Überlassung von Institutseinrichtungen, den Herren Dipl.-Math. A. von Plehwe und Dipl.-Math. A. Lehmann für das Schreiben von Rechenprogrammen sowie Herrn cand. chem. H. Beck für die sorgfältige Ausführung einer Zeichnung (Fig. 2). Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte den Röntgengenerator, die Präzisionskamera und das Photometer zur Verfügung; verschiedene Arbeitshilfsmittel wurden aus Mitteln des Fonds der Chemischen Industrie beschafft.

### Literatur

- BÄRNIGHAUSEN, H. (1961). *J. prakt. Chem.* [4] **14**, 313.  
 BÄRNIGHAUSEN, H. & RIETSCHEL, E. TH. (1967). *Z. anorg. Chem.* **354**, 23.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104.  
 DONNAY, J. D. H. & DONNAY, G. (1959). *International Ta-*

bles for X-ray Crystallography, Vol. II, p. 104. Birmingham: Kynoch Press.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, Table 3.3.2 C. Birmingham: Kynoch Press.  
 JAMES, R. W. (1950). *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*, p. 181. London: Bell & Sons.  
 McCULLOUGH, J. D. & TRUEBLOOD, K. N. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 507.

MCGUIRE, T. R. & SHAFER, M. W. (1964). *J. appl. Phys.* **35**, 984.  
 MUETTERTIES, E. L. & WRIGHT, C. M. (1967). *Quart. Rev. Chem. Soc. Lond.* **21**, 109, insbesondere S. 121.  
 PAULING, L. (1937). *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 1132.  
 SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600.  
 SMITH, D. K. & NEWKIRK, H. W. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 983.

*Acta Cryst.* (1969). B25, 1110

## Zur Phasentransformation des Kaliumpolyphosphates ( $\text{KPO}_3$ )<sub>x</sub>

VON K. H. JOST UND H. J. SCHULZE

*Institut für anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, 1199 Berlin, Rudower Chaussee, Deutschland*

(Eingegangen am 10. April 1968)

The mechanism of phase transformation of potassium polyphosphate has been investigated by Weissenberg photographs at high crystal temperature. A new additional transformation has been observed at 275°C.

### Einleitung

Zur röntgenographischen Untersuchung von Phasentransformationen und anderen Reaktionen wird meistens mit Pulver-Präparaten gearbeitet. Will man jedoch Auskunft über den Reaktionsmechanismus erhalten, muss man Einkristalle verwenden.

Falls die Kristallstrukturen von Ausgangssubstanz und Reaktionsprodukt bekannt sind, gibt es zwei Möglichkeiten für Einkristalluntersuchungen dieser Art. Begnügt man sich mit indirekten Aussagen über den Mechanismus, reicht es aus, die kristallographische Orientierungsbeziehung des Reaktionsproduktes zu einem Einkristall der Ausgangssubstanz zu bestimmen.

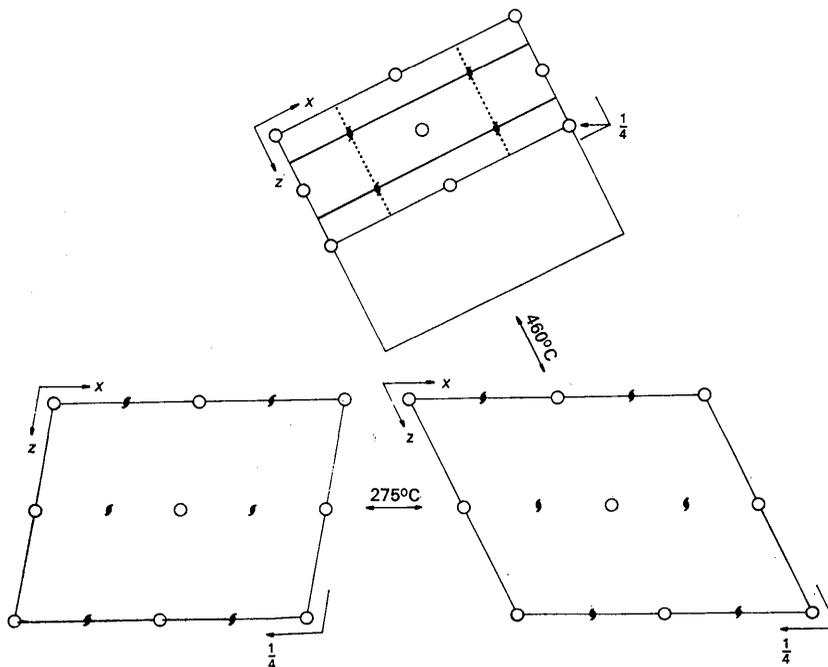


Fig. 1. Zusammenhang der Elementarzellen der drei Modifikationen des  $\text{KPO}_3$ : Die z-Achse ändert bei 275°C und die x-Achse bei 460°C ihre Richtung. Bei 460°C ändert sich ausserdem die Raumgruppe von  $P2_1/a$  unter Symmetriehöherung in  $Pbnm$ . Die y-Achse verläuft bei allen Modifikationen senkrecht zur Zeichenebene und behält ihre Länge bei.