

- GIESSEN, B. C. & GRANT, N. J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 615.
 KENDALL, E. G., HAYS, C. & SWIFT, R. E. (1961). *Trans. Amer. Inst. Min. (metall) Engrs.* **221**, 445.
 MUELLER, M. H. & HEATON, L. (1961). Argonne National Laboratory, ANL-6176.
 NEVITT, M. V. (1963). *Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements*. P. A. Beck, Editor. New York: Wiley.
 NISHIMURA, H. & HIRAMATSU, T. (1957). *J. Japan Inst. Metals*, **21**, 469.
 NOVY, V. F., VICKERY, R. C. & KLEBER, E. V. (1961). *Trans. Amer. Inst. Min. (metall) Engrs.* **221**, 585.
 PEARSON, W. B. (1958). *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*. Oxford: Pergamon Press.
 SCHUBERT, K., FRANK, K., GOHLE, R., MALDONADO, A., MEISSNER, H. G., RAMA, A. & ROSSTEUTSCHER, W. (1963). *Naturwissenschaften*, **50**, 41.
 STEEPLE, H. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 247.
 TINNEY, J. J. & ROSENZWEIG, A. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 69.

Acta Cryst. (1965). **18**, 841

Elastische und thermoelastische Konstanten von K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, Tl_2SO_4 und $K_2Mg_2(SO_4)_3$

VON S. HAUSSÜHL

Kristallographisches Institut der Universität Freiburg i.Br., Deutschland

(Eingegangen am 25. Juni 1964)

The elastic behaviour of the K_2SO_4 isotypic crystal group confirms the general validity of rules about the influence of lattice dimensions and properties of constituents on elastic and thermoelastic constants. Such rules were obtained earlier on isotypic cubic crystal groups. The elastic properties of $K_2Mg_2(SO_4)_3$ are strongly correlated with those of K_2SO_4 .

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war es zu prüfen, ob die bisherigen Regeln über die Abhängigkeit elastischer und thermoelastischer Konstanten von den Eigenschaften der Bausteine in isotypen Kristallreihen auch bei Kristallen geringerer Symmetrie gelten. Die K_2SO_4 -Gruppe weist in fast allen physikalischen Eigenschaften eine bemerkenswert geringe Anisotropie auf. Die Abhängigkeit der elastischen Eigenschaften von den Bausteinen wird daher nur unwesentlich vom Einfluss der Anisotropie verwischt, sodass hier die Möglichkeit zu einer direkten Anknüpfung an die Verhältnisse bei kubischen Kristallen besteht. Ein Vergleich des elastischen Verhaltens des kubisch kristallisierenden $K_2Mg_2(SO_4)_3$ mit K_2SO_4 wurde durch die freundliche Überlassung eines natürlichen Langbeinit-Kristalls durch Herrn Prof. Zemann, Göttingen, möglich, dem auch an dieser Stelle sehr herzlich dafür gedankt sei.

Herstellung der Kristalle

Alle Kristalle mit Ausnahme von $K_2Mg_2(SO_4)_3$ wurden aus wässrigen Lösungen durch Senken der Temperatur bzw. langsames Eindunsten des Lösungsmittels bei etwa 50°C gewonnen. Bei Tl_2SO_4 konnte das Wachstumsvermögen durch Zusatz von Schwefelsäure wesentlich verbessert werden. Die wasserklaren Kristalle erreichten Abmessungen von mehreren cm in allen Dimensionen. Es wurde folgende Rangfolge glatter Flächen (Aufstellung nach Groth, 1908) beobachtet:

K_2SO_4 :	{111}, {011}, {021}, {110}, {112}, {130}, {100}, {001}, {010}.
Rb_2SO_4 :	{111}, {021}, {010}, {011}, {112}, {001}, {100}, {130}.
Cs_2SO_4 :	{010}, {001}, {111}, {110}, {021}, {011}.
$(NH_4)_2SO_4$:	{011}, {110}, {111}, {010}, {130}, {021}, {001}, {100}.
Tl_2SO_4 :	{010}, {110}, {111}, {011}, {021}, {001}, {102}, {012}.

Kugelwachstumsversuche an K_2SO_4 ergaben nur geringfügige Änderungen gegenüber dem Wachstum grosser Kristalle (v. Engelhardt, Haussühl & Zinnow, 1962).

Messungen

Bei den rhombischen Sulfaten wurden die elastischen Konstanten aus den Ausbreitungsgeschwindigkeiten elastischer Wellen mit Hilfe des verbesserten Schaefer-Bergmann-Verfahrens (bei 15 MHz) in den rhombischen Hauptrichtungen [100], [010], [001] und in deren Winkelhalbierenden gemessen. Die Werte für 20°C sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Bezeichnung entspricht der Aufstellung von Groth (1908). Die thermoelastischen Konstanten für 0°C wurden aus der Verschiebung von Eigenfrequenzen dicker Platten mit der

Temperatur im Intervall von -25 bis $+25^\circ\text{C}$ bestimmt. Die relativen Fehler liegen unter folgenden Schranken:

$$\begin{aligned} c_{11}, c_{22}, c_{33}: & 3\% \\ c_{44}, c_{55}, c_{66}: & 5\% \\ c_{12}, c_{13}, c_{23}: & 2\% \\ T_{11}, T_{22}, T_{33}: & 3\% \\ T_{44}, T_{55}, T_{66}: & 5\% \\ T_{12}, T_{13}, T_{23}: & 5\% \end{aligned}$$

Bei $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zeigen die T_{ij} eine ungewöhnlich starke Temperaturabhängigkeit. Die Fehlerintervalle für die Konstanten T_{ij} sind dort etwa doppelt so breit.

Für die Messungen an $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ stand ein allseitig abgebrochener Kristall zur Verfügung. Die Orientierung wurde mit Laue-Rückstrahl-Aufnahmen festgelegt. Die aus den Ausbreitungsgeschwindigkeiten longitudinaler und transversaler elastischer Wellen in $[100]$ und $[110]$ bestimmten elastischen und thermoelastischen Konstanten sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgenommen. Die relativen Fehler liegen bei c_{11} unter 1% , bei c_{12} und c_{44} unter 2% . Die absoluten Fehler der T_{ij} sind kleiner als $0,02 \cdot 10^{-3}/^\circ\text{C}$.

Die für die Berechnung der c_{ij} bzw. T_{ij} erforderlichen Dichten und Koeffizienten der thermischen Ausdehnung wurden neu gemessen (Tabelle 1).

Diskussion

In früheren Untersuchungen an isotypen Reihen (Haussühl, 1958, 1959, 1960a, 1960b, 1961, 1963a, 1964) wurden u.a. folgende Regeln über die Abhängigkeit des elastischen Verhaltens von den Gitterdimensionen und den Eigenschaften der Bausteine gefunden:

(1) Die reziproke Kompressibilität K^{-1} , die ein Mass für die mittlere elastische Festigkeit darstellt, sinkt mit zunehmendem Molvolumen MV bei reinen Ionenkristallen gemäss

$$K^{-1} = Q \cdot N \cdot (ze)^2 \cdot A \cdot (MV)^{-4/3}.$$

Dabei bedeuten Q ein Faktor, der nicht explicit von den Gitterdimensionen abhängt, N die Loschmidtzahl, z die mittlere Ionenwertigkeit, e die Elementarladung und A die Madelungsche Konstante.

Der Faktor Q steigt in isotypen Reihen mit zunehmender Polarisierbarkeit schwach an. Q berücksichtigt vor allem zusätzliche Beiträge zur Bindungsfestigkeit, die vom Coulombschen Ansatz mit einheitlichem Bornschen Abstossungsexponenten für das Gitterpotential nicht erfasst werden.

(2) Mit wachsenden Gitterkonstanten a_i nehmen die entsprechenden elastischen Konstanten c_{ii} ab. Es ist also stets $\Delta c_{ii}/\Delta a_i < 0$. Für die übrigen elastischen Konstanten hat man mit zunehmendem Molvolumen ebenfalls eine Abnahme zu erwarten, solange Kristalle mit nichtedelgasähnlichen Kationen ausser Betracht bleiben.

(3) Bei diadochem Ersatz liefern Bausteine mit grösserer Polarisierbarkeit und geringerer Symmetrie einen zusätzlichen Beitrag zu den elastischen Konstanten. Dabei steigen die Grössen $c_{ij}/(c_{ii} + c_{jj})$ mit $i \neq j$, die unmittelbar mit der Querkontraktion verknüpft sind; die reinen Schubwiderstände $c_{9-i-j, 9-i-j}$ ($i \neq j$) fallen um einen vergleichbaren Betrag. Die Abweichung von der Cauchy-Relation wird verstärkt im Sinne von $c_{ij} > c_{9-i-j, 9-i-j}$ ($i \neq j$). Die Erhöhung der c_{ij} ($i \neq j$) bedingt eine Verringerung der Kompressibilität K .

(4) Die thermoelastischen Konstanten $T_{ij} = d \log c_{ij}/dT$ (T Temperatur) variieren in isotypen Reihen

Tabelle 1. Dynamische elastische Konstanten c_{ij} , thermoelastische Konstanten $T_{ij} = d \log c_{ij}/dT$ (T Temperatur), Volumkompressibilität K , Dichte ρ und Koeffizienten der thermischen Ausdehnung α_i .

Einheiten: c_{ij} in 10^{11} erg.cm $^{-3}$, T_{ij} und α_i in $10^{-3}/^\circ\text{C}$, K in 10^{-11} erg $^{-1}$.cm 3 . Alle Werte gelten für 20°C mit Ausnahme der $T_{ij}(0^\circ\text{C})$

	K_2SO_4	Rb_2SO_4	Cs_2SO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Ti_2SO_4	$\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$
c_{11}	5,357	5,029	4,490	3,607	4,106	11,00
c_{22}	5,653	5,098	4,283	2,981	3,885	—
c_{33}	5,523	4,761	3,785	3,534	4,268	—
c_{44}	1,950	1,626	1,326	1,025	1,125	3,38
c_{55}	1,879	1,589	1,319	0,717	1,068	—
c_{66}	1,424	1,407	1,323	0,974	0,751	—
c_{12}	1,999	1,965	1,958	1,651	2,573	3,40
c_{13}	2,095	1,999	1,815	1,580	2,288	—
c_{23}	1,990	1,925	1,800	1,456	2,174	—
T_{11}	-0,37	-0,46	-0,51	-0,52	-0,62	-0,18
T_{22}	-0,51	-0,51	-0,52	-0,58	-0,61	—
T_{33}	-0,82	-0,83	-0,80	-0,70	-0,95	—
T_{44}	-0,53	-0,55	-0,57	-0,40	-0,77	-0,25
T_{55}	-0,54	-0,49	-0,57	+0,73	-0,81	—
T_{66}	-0,14	-0,42	-0,54	-0,36	-0,75	—
T_{12}	-0,23	-0,28	-0,37	-0,75	-0,52	+0,02
T_{13}	-0,64	-0,61	-0,59	-1,02	-0,94	—
T_{23}	-0,51	-0,56	-0,55	-0,81	-0,77	—
K	0,314	0,338	0,383	0,466	0,342	0,168
ρ	2,665	3,621	4,243	1,774	6,776	2,83
α_1	0,0375	0,038	0,039	0,033	0,054	0,013
α_2	0,034	0,035	0,033	0,028	0,033	—
α_3	0,0375	0,038	0,039	0,049	0,033	—

nur wenig. Man beobachtet ein schwaches Absinken der T_{ij} mit zunehmendem Molvolumen. Kristallarten mit asymmetrischen Bausteinen bzw. Nebengruppenelementen verhalten sich thermoelastisch anomal.

In der folgenden Diskussion soll hauptsächlich die Gültigkeit dieser Regeln besprochen werden.

Für zwei Glieder einer isotypen Reihe, gekennzeichnet durch I und II, ergibt sich nach (1):

$$\frac{Q(\text{I})}{Q(\text{II})} = \frac{K(\text{II})}{K(\text{I})} \cdot \frac{MV(\text{I})^{4/3}}{MV(\text{II})^{4/3}}$$

Die Messungen liefern folgende Verhältnisse für $\text{II} = \text{K}_2\text{SO}_4$:

$$\frac{Q(\text{Rb}_2\text{SO}_4)}{Q(\text{II})} = 1,09; \quad \frac{Q(\text{Cs}_2\text{SO}_4)}{Q(\text{II})} = 1,17;$$

$$\frac{Q(\text{Ti}_2\text{SO}_4)}{Q(\text{II})} = 1,09; \quad \frac{Q[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]}{Q(\text{II})} = 0,803.$$

Die hierzu benutzten Kompressibilitäten, welche aus den elastischen Konstanten berechnet wurden, sind in Tabelle 1 verzeichnet. Man beobachtet ebenso wie bei den Alkalihalogeniden vom NaCl-Typ und bei den Alaunen desselben Typs ein Anwachsen der Q -Werte beim Übergang von den Kalium- zu den Rubidium- und Cäsiumsalzen. Auch die übereinstimmenden Q -Werte bei Rb_2SO_4 und Ti_2SO_4 entsprechen der Erfahrung bei den Alaunen. Dagegen widerspricht das geringe Verhältnis für $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ der Erwartung. Z.B. besitzen NH_4 -Alaune um etwa 10% höhere Q -Werte als die entsprechenden K-Alaune. Analoges findet man beim Paar $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ u. KH_2PO_4 mit $Q(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)/Q(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 1,135$. Der Wert von $Q(\text{NH}_4\text{Cl})/Q(\text{KCl}^*)$ – mit KCl^* sei die im CsCl-Typ kristallisierende, bei Normalbedingungen nicht stabile Modifikation bezeichnet – lässt sich aus dem bekannten Wert $f. Q(\text{NH}_4\text{Cl})/Q(\text{CsCl}) = 0,815$ nach den Erfahrungen über den Unterschied bei Kalium- und Cäsiumsalzen zu etwa 1,0 abschätzen. Die höheren Q -Werte bei NH_4 -Alaunen und bei $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ sind zweifellos auf die Existenz starker N-H-O-Bindungen zurückzuführen. Würde man bei $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nur einen kleinen Anteil an N-H-O-Bindungen annehmen, was wegen des grösseren H:O-Verhältnisses zu rechtfertigen ist, so hätte man immer noch ein Q -Verhältnis ähnlich wie im Falle $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{KCl}^*$ zu erwarten. Der viel kleinere experimentelle Wert kennzeichnet einen erheblichen Unterschied in der Bindung der NH_4 -Ionen bei $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gegenüber den anderen genannten NH_4 -Salzen. D.h. der Beitrag des NH_4 -Ions zur Bindung hängt viel stärker von Art und Zahl der Nachbarbausteine ab als bei edelgasähnlichen Ionen wie K, Rb oder Cs. Schliesslich muss noch auf den Einfluss geringfügiger struktureller Unterschiede auf die Ausbildung von H-Brücken hingewiesen werden, die z.B. überraschend stark im elastischen Verhalten der alpha- und beta-Alaune zum Ausdruck kommt. Es ist noch zu prüfen, ob im vorliegenden Falle ein ähnlicher Effekt im Spiele ist.

Die geringe Anisotropie des elastischen Verhaltens der K_2SO_4 -Gruppe fügt sich gut in die übrige schwache

Anisotropie der meisten physikalischen Eigenschaften ein. Eine strukturelle Deutung dieser Quasiisotropie ist qualitativ aus dem Verlauf der Hauptbindungsketten möglich, die hier keine ausgeprägte Richtungsbevorzugung aufweisen. Die Änderung der Anisotropie beim Übergang von K_2SO_4 zu den anderen Sulfaten lässt sich nach Regel (2) aus der Änderung der Gitterkonstanten qualitativ deuten. In der Reihe Kalium-, Rubidium-, Cäsiumsulfat fällt das starke Absinken von c_{33} auf, das auf eine besonders starke Änderung von a_3 zurückzuführen ist. Beim Übergang von K_2SO_4 zu Rb_2SO_4 beobachtet man folgende relativen Änderungen der Gitterkonstanten:

$$\Delta a_1/a_1 = 0,033, \quad \Delta a_2/a_2 = 0,034, \quad \Delta a_3/a_3 = 0,043.$$

Beim Übergang von K_2SO_4 zu Cs_2SO_4 hat man

$$\Delta a_1/a_1 = 0,085, \quad \Delta a_2/a_2 = 0,087, \quad \Delta a_3/a_3 = 0,101.$$

Rb_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und Ti_2SO_4 unterscheiden sich in a_1 und a_3 nur geringfügig. Dagegen besitzen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und Ti_2SO_4 ein beträchtlich grösseres a_2 als Rb_2SO_4 , das sich auch in einem entsprechend kleineren c_{22}/c_{11} auswirkt.

Die Abstufung aller Konstanten c_{ij} bei Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsulfat verläuft im übrigen erwartungsgemäss umgekehrt wie die Gitterkonstanten, also

$$c_{ij}(\text{K}_2\text{SO}_4) > c_{ij}(\text{Rb}_2\text{SO}_4) > c_{ij}(\text{Cs}_2\text{SO}_4).$$

Bei diesen drei Kristallarten nehmen die Konstanten $c_{ij}(i \neq j)$ etwa ein Drittel der Grössen $(c_{ii} + c_{jj})/2$ an wie bei anderen komplizierter zusammengesetzten Strukturen ohne bevorzugte Bindungsrichtungen (z.B. Alaune). In Übereinstimmung mit (3) zeigen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und besonders Ti_2SO_4 stark erhöhte Querkontraktionen und entsprechend geringere Schubwiderstände.

Auch Regel (4) über das thermoelastische Verhalten wird von der K_2SO_4 -Gruppe befolgt. Eine Besonderheit zeigt hier $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ durch seine ungewöhnlich starke Temperaturabhängigkeit der T_{ij} , die in einem engen Zusammenhang mit der ferroelektrischen Umwandlung bei etwa -50°C zu stehen scheint (Matthias & Remeika, 1956). Etliche andere NH_4 -Salze mit Umwandlungserscheinungen wie z.B. NH_4Cl , NH_4Br , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ und einige NH_4 -Alaune zeichnen sich durch ähnliche Anomalien aus.

Hervorzuheben ist noch die allen fünf Kristallarten gemeinsame thermoelastische Anisotropie, welche sich in dem erheblich von eins abweichenden Verhältnis T_{11}/T_{33} äussert. Eine derartige Anisotropie macht deutlich, dass die sonstige geringe physikalische Anisotropie nicht durch eine hochsymmetrische pseudokubische Struktur hervorgerufen wird, sondern in erster Linie durch das schon erwähnte Fehlen von starken ausgezeichneten Bindungsrichtungen.

Hinsichtlich der quantitativen Deutung der elastischen Konstanten sei auf den vom Verfasser schon mehrmals dargelegten Vergleich der Kompressibilitäten chemisch und strukturell verschiedener Substanzen

hingewiesen (Haussühl, 1963a, b). Im vorliegenden Fall lässt sich ein solcher Vergleich z.B. mit den Alkalihalogeniden vom NaCl-Typ durchführen. Hierbei ergeben sich Näherungswerte für die Kompressibilität, die gut mit den gemessenen Daten übereinstimmen. Auf eine ausführliche derartige Betrachtung sei hier verzichtet, da weiter unten ein ähnlicher Vergleich mit $K_2Mg_2(SO_4)_3$ angestellt wird.

Es scheint damit zuzutreffen, dass alle bisher bei kubischen Kristallen gefundenen Regeln über die Abhängigkeit des elastischen Verhaltens von den Eigenschaften der Bausteine und von den Gitterdimensionen auch bei rhombischen Kristallen gelten. Entsprechendes wurde kürzlich auch für tetragonale Kristalle an der KDP-Gruppe festgestellt (Haussühl, 1964). Es darf wohl angenommen werden, dass alle derartige Gesetzmässigkeiten zumindest qualitativ für beliebige isotype Kristallarten unabhängig von der Symmetrie gelten.

Schliesslich seien noch kurz die Beziehungen zwischen den elastischen Eigenschaften von K_2SO_4 und $K_2Mg_2(SO_4)_3$ besprochen. Es fällt zunächst auf, dass auch $K_2Mg_2(SO_4)_3$ nur eine geringfügige elastische Anisotropie besitzt. Ein Vergleich der Kompressibilitäten führt bei Annahme gleicher Madelungscher Konstanten (pro Ladung) und einem Verhältnis des mittleren Produktes der Ladungen entgegengesetzt geladener Bausteine von 3:2 für $K_2Mg_2(SO_4)_3$ und K_2SO_4 näherungsweise zu:

$$\frac{K(K_2SO_4)}{K[K_2Mg_2(SO_4)_3]} \approx \frac{3}{2} \cdot \frac{MV(3K_2SO_4)^{4/3}}{MV[K_2Mg_2(SO_4)_3]^{4/3}} \cdot \frac{Q[K_2Mg_2(SO_4)_3]}{Q(3K_2SO_4)}$$

Nach den bisherigen Befunden an isotypen Reihen und an chemisch verwandten Kristallarten kann man wegen der geringen Unterschiede in den Q -Werten ohne erheblichen Fehler

$$\frac{Q[K_2Mg_2(SO_4)_3]}{Q(3K_2SO_4)} \approx \frac{1}{3} \frac{Q(K_2SO_4) + 2Q(MgSO_4)}{Q(K_2SO_4)} \text{ setzen.}$$

Da für $MgSO_4$ keine Messungen vorliegen, müssen zur Abschätzung von $Q(MgSO_4)/Q(K_2SO_4)$ andere Daten herangezogen werden. Hierzu eignet sich z.B. $Q(CaF_2)/Q(2KF)$, da sich die Q -Werte für Ca- und Mg-Salze im Falle gleicher Anionen nur geringfügig unterscheiden. Es muss dabei lediglich berücksichtigt werden, dass der Anteil der gemeinsamen Bausteine beim Paar $CaF_2/2KF$ knapp halb so gross ist wie beim Paar $MgSO_4/K_2SO_4$. Setzt man also

$$Q(MgSO_4)/Q(K_2SO_4) = 1 - q,$$

so ist näherungsweise

$$Q(CaF_2)/Q(2KF) = 1 - 2q.$$

Damit wird

$$Q(MgSO_4)/Q(K_2SO_4) \approx \frac{1}{2}[1 + Q(CaF_2)/Q(2KF)].$$

Aus den elastischen Konstanten von CaF_2 und KF (Haussühl, 1963a; Spangenberg & Haussühl, 1957) und den bekannten Molvolumina ergibt sich $Q(CaF_2)/Q(2KF) = 0,58$. Damit erhält man

$$\frac{K(K_2SO_4)}{K[K_2Mg_2(SO_4)_3]} \approx 1,89.$$

Der experimentelle Wert liegt bei 1,86. In Anbetracht der grob vereinfachten Betrachtung darf dieser guten Übereinstimmung kein allzu grosses Gewicht beigemessen werden. Dennoch sind damit die grösseren elastischen Konstanten von $K_2Mg_2(SO_4)_3$ gegenüber K_2SO_4 aus dem Unterschied in den Ladungen und in der Raumbeanspruchung der Kationen sowie in deren Beiträgen zu den Q -Werten gedeutet. Dass $K_2Mg_2(SO_4)_3$ kleinere thermoelastische Konstanten und eine kleinere thermische Ausdehnung als K_2SO_4 aufweist, entspricht den bisherigen Erfahrungen über den Unterschied der thermischen Eigenschaften bei verschiedener elastischer Festigkeit. Man vergleiche hierzu z.B. LiF mit MgO oder CaF_2 .

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte diese Untersuchung in dankenswerter Weise.

Literatur

- ENGELHARDT, W. v., HAUSSÜHL, S. & ZINNOW, K. P. (1962). *Naturwissenschaften* **49**, 179.
 GROTH, P. (1908). *Chemische Kristallographie*, II. Leipzig: Wilhelm Engelmann.
 HAUSSÜHL, S. (1958). *Z. Kristallogr.* **110**, 67.
 HAUSSÜHL, S. (1959). *Z. Kristallogr.* **111**, 321.
 HAUSSÜHL, S. (1960a). *Z. Phys.* **159**, 223.
 HAUSSÜHL, S. (1960b). *Acta Cryst.* **13**, 685.
 HAUSSÜHL, S. (1961). *Z. Kristallogr.* **116**, 371.
 HAUSSÜHL, S. (1963a). *Phys. stat. sol.* **3**, 1072.
 HAUSSÜHL, S. (1963b). *Z. Kristallogr.* **118**, 33.
 HAUSSÜHL, S. (1964). *Z. Kristallogr.* **120**, 401.
 MATTHIAS, B. T. & REMEIK, J. P. (1956). *Phys. Rev.* **103**, 262.
 SPANGENBERG, K. & HAUSSÜHL, S. (1957). *Z. Kristallogr.* **109**, 422.