

Röntgenkristallographische Ausdehnungsmessungen an einigen Alkalisulfaten*

Ein Beitrag zur Kenntnis der Anionenfehlordnung
im Na_2SO_4 I-Typ

Von

H. F. Fischmeister**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Uppsala

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Januar 1962)

Zellkonstantenmessungen an den hexagonalen Hochtemperaturmodifikationen der Sulfate einwertiger Kationen zeigen, daß dem Sulfation bei der Umwandlungstemperatur in allen Fällen der gleiche Raum zur Verfügung steht. Dieser Raum ist zu klein für die postulierte, freie Rotation der Sulfationen, reicht aber aus zur Ausbildung einer Orientierungsfehlordnung nach *Frenkel*. Die in Frage kommenden Fehlordnungslagen können aus Platz- und Symmetriebetrachtungen hergeleitet werden. — Das so erhaltene Bild von der (mittleren) Symmetrie der Sulfatpunktlagen in der fehlgeordneten Struktur steht in Einklang mit der Art, in der sich ein teilweiser Austausch von SO_4^- gegen CO_3^- auf die Gitterkonstanten von Na_2SO_4 I auswirkt.

Die experimentellen Resultate umfassen in erster Linie vollständige Ausdehnungsmessungen an den Modifikationen V, III und I von Na_2SO_4 sowie an K_2SO_4 in den Modifikationen II und I. Für Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 und Tl_2SO_4 wurden die Zellkonstanten der Hochform am Umwandlungspunkt bestimmt. Der Gang der Gitterkonstanten im System Na_2SO_4 — Na_2CO_3 (Modifikation I) wurde an unterkühlten Präparaten bei Zimmertemp. ermittelt.

Die Alkalisulfate zeigen schon bei Raumtemperatur weitgehende Isotypie. So kristallisieren Ag_2SO_4 und Na_2SO_4 mit derselben Struktur und auch die Sulfate größerer Kationen, K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 und Tl_2SO_4 ,

* Herrn Prof. Dr. O. Kratky zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Jetzige Adresse: Schwedisches Institut für Metallforschung (Metallografiska Institutet), Stockholm.

bilden eine isotype Gruppe. Bei höheren Temperaturen gehen alle diese Salze sowie eine Reihe weiterer Verbindungen des Typs A_2XO_4 in eine hexagonale Hochtemperaturmodifikation über. Die Zustandsbilder binärer A_2XO_4 -Systeme zeigen häufig durchgehende Mischkristallbildung zwischen den Hochtemperaturmodifikationen der Komponenten. Das in der Literatur vorliegende Material¹ legt nahe, daß außer den Sulfaten auch noch die Chromate und Molybdate der einwertigen Kationen in der Hochform dem gleichen Kristalltyp angehören. Eine Ausnahme hiervon bildet das Lithiumsulfat, dessen Hochtemperaturmodifikation kubisch ist^{2,3}.

Im folgenden werden wir die gemeinsame hexagonale Hochtemperaturform der Alkalisulfate und der mit ihnen isotypen Verbindungen der Kürze halber als „ Na_2SO_4 I-Typ“ bezeichnen. Wenn auch die Struktur noch nicht vollständig bestimmt ist, steht doch fest, daß es sich dabei um einen eigenen Strukturtyp handeln muß.

Die Tiefformen der Doppelsalze $KLiSO_4$ und $K_3Na(SO_4)_2$ (Glaserit) kristallisieren ebenfalls hexagonal. Ihre Zelldimensionen deuten Ähnlichkeit mit dem Na_2SO_4 I-Typ an. Erst ihre Hochformen gehören aber diesem Typ wirklich an; die Umwandlungen sind deutlich ausgeprägt⁴.

Die ersten röntgenkristallographischen Untersuchungen an Kristallen des Na_2SO_4 I-Typs stellten *Kracek* und *Ksanda*⁵ und *Bredig*^{6,7} an. Aus der Ähnlichkeit der Pulverdiagramme von K_2SO_4 I und Na_2SO_4 I schloß *Bredig*, daß die Hochformen dieser Salze dem Glaserittyp angehörten, jedoch „mit rotierenden Anionen“⁸. Seitdem ist kein Versuch zur Bestätigung dieser Vermutung oder zur Gewinnung eines detaillierteren Bildes von der Struktur des Na_2SO_4 I-Typs unternommen worden.

Obgleich man es bei den Alkalisulfaten mit einfachen und in der Regel gut kristallinen Verbindungen zu tun hat, stößt die exakte röntgenkristallographische Strukturbestimmung ihrer Hochtemperaturmodifikationen auf Schwierigkeiten. Die Umwandlungstemperaturen liegen ziemlich hoch, so daß außer der Fehlordnung der Anionen auch noch große thermische Schwingungsamplituden der übrigen Atome zu einem schnellen Intensitätsabfall der Röntgenreflexe beitragen, wozu noch die Linienverbreiterung infolge der bei der Umwandlung entstehenden, sehr feinen Mosaikstruktur kommt. Eine gelenkte Rekristallisation der Pulverpräparate erwies sich als unmöglich. Diese Umstände legten die Ausnützung indirekter Untersuchungsmethoden nahe.

¹ *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Auflage.

² *H. Fischmeister* und *I. Lindqvist*, *Acta Cryst.* [London] **7**, 641 (1954).

³ *T. Forland* und *J. Krogh-Moe*, *Acta Chem. Scand.* **11**, 565 (1957).

⁴ *H. Fischmeister* und *A. Rönquist*, *Arkiv Kemi* **15**, 393 (1960).

⁵ *F. C. Kracek* und *C. J. Ksanda*, *J. phys. Chem.* **34**, 1741 (1930).

⁶ *M. A. Bredig*, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 2533 (1941).

⁷ *M. A. Bredig*, *J. Phys. Chem.* **46**, 747 (1942).

⁸ *M. A. Bredig*, *J. Phys. Chem.* **47**, 587 (1943).

Einige Anhaltspunkte ergeben sich, wie später gezeigt wird, aus einem Vergleich der verschiedenen Tieftemperaturstrukturen, die aus der gemeinsamen Hochform entstehen. Weitere Gesichtspunkte lieferte eine Diskussion der Umwandlungs- und Schmelzwärmen sowie -entropien⁹. Ein anderer Weg bot sich in dem Versuch, die Hochtemperaturmodifikation durch systematische Verunreinigung zu stabilisieren, wie dies z. B. bei den isotypen Ca-Phosphat-Silikat-Mischkristallen möglich ist⁷. Bei den Sulfaten ist aber, wie die Untersuchung einer Vielzahl von binären Systemen zwischen Alkalisulfaten und -chromaten, -molybdaten, -wolframaten, -carbonaten und -nitraten zeigte, die Beständigkeit der mit fremden Anionen verunreinigten Hochformen bei tiefen Temperaturen sehr gering. Nur Na_2SO_4 I kann durch Zusatz von Na_2CO_3 stabilisiert werden¹⁰. Hierzu müssen jedoch so viele Sulfationen durch Carbonationen ersetzt werden, daß eine exakte Bestimmung der Sulfatlagen im Mischkristall wiederum durch zu starke Fehlordnung vereitelt wird. Wie später noch gezeigt wird, führte aber die Untersuchung des Systems Na_2SO_4 — Na_2CO_3 zu Resultaten, die auf andere Weise das Bild des Na_2SO_4 I-Typs vervollständigen.

Das Hauptgewicht wurde bei der vorliegenden Untersuchung auf eine genaue Bestimmung des dem Sulfation zur Verfügung stehenden Platzes gelegt. Wenn auch die räumlichen Verhältnisse im Na_2SO_4 -I-Typ wesentlich komplizierter sind als in den Hochtemperaturmodifikationen der Alkalinirate, bei denen die Methode der Raumdiskussion mit gutem Erfolg angewendet werden konnte¹¹, war doch von derartigen Messungen ein Beitrag zur Lösung des Problems zu erwarten.

Dank der starken Anisotropie der thermischen Ausdehnung bei den Kristallen des Na_2SO_4 I-Typs erwies sich die Zellkonstantenbestimmung bei verschiedenen Temperaturen schließlich noch als wertvoll für die Sicherung der hexagonalen Indizierung, die wegen der allgemeinen Linienarmut der Hochtemperaturspektren bisher noch nicht als unanfechtbar bezeichnet werden durfte.

Experimentelles und Resultate

Material

Natrium-, Kalium- und Cäsiumsulfat sowie Natriumcarbonat konnten in analysenreiner Form bezogen werden (*Bakers analysed, c. p. grade*). Rubidium- und Thalliumsulfat standen nur weniger rein zur Verfügung; sie wurden durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Das als Eichsubstanz verwendete NaCl war Mercks Analysenqualität. Bereits früher war festgestellt worden, daß zwischen dieser und den Analysenqualitäten anderer Firmen kein Unterschied in den Zellkonstanten nachzuweisen ist.

⁹ H. Fischmeister, Z. physik. Chem. N. F. 7, 91 (1956).

¹⁰ L. S. Ramsdell, Amer. Min. 24, 109 (1939).

¹¹ H. Fischmeister, Arkiv Fysik 11, 108 (1955).

Zellkonstanten bei Raumtemperatur

Wegen der pseudo-hexagonalen Symmetrie der untersuchten Sulfate fallen in ihren Spektren häufig wichtige Linien nahe zusammen. Um die Indizierung der für die Ausdehnungsmessungen verwendeten Linien sicherzustellen, wurden von allen untersuchten Salzen Guinieraufnahmen mit Cu-K α -Strahlung gemacht. Als innerer Standard wurde den Präparaten NaCl beigemischt, für dessen Zellkonstante bei 20° C der Wert 5,63983 Å angenommen wurde.

Die aus den Guinierspektren nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Zellkonstanten der Sulfate bei Zimmertemperatur sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Der wahrscheinliche Fehler der Kantenlängen wird für die *a*-Achse zu $\pm 0,002$ Å, für die *b*- und *c*-Achse zu $\pm 0,001$ Å geschätzt. In der Tabelle sind auch die früher vom Verfasser¹² bestimmten Zellkonstanten für Na₂SO₄ III aufgenommen: ihre Genauigkeit ist, da damals ein indirektes Eichverfahren verwendet worden war, geringer ($\pm 0,008$ Å für alle drei Achsen).

Tabelle 1. Zellkonstanten der hier untersuchten Sulfate bei Raumtemperatur

	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
Na ₂ SO ₄ V	5,860	12,302	9,824
Na ₂ SO ₄ III	5,592	8,926	6,953
Na ₂ SO ₄ II	5,775	10,073	7,481
Rb ₂ SO ₄ II	5,972	10,425	7,810
Cs ₂ SO ₄ II	6,257	10,944	8,238
Tl ₂ SO ₄ II	5,922	10,662	7,820

Messungen bei erhöhter Temperatur

Es wurde eine einseitige Debye-Scherrer-Kamera von 45,5 mm Filmradius verwendet*, in der durch Verschiebung des Filmhalters bis zu sechs Spektren auf einem Film registriert werden können. Das erste Spektrum wurde jeweils bei Zimmertemp. aufgenommen und zur Eichung benützt, wobei die aus den oben angegebenen Zellkonstanten berechneten Linienlagen zugrundegelegt wurden. Die Präparate wurden in beiderseits abgeschmolzenen Quarzkapillaren montiert, um bei der Erwärmung in der evakuierten Kamera die Gleichgewichts-atmosphäre des festen Salzes zu bewahren. Außer bei carbonathaltigen Präparaten (im System Na₂SO₄—Na₂CO₃) wurden keinerlei Anzeichen einer Reaktion mit dem Kapillarenmaterial beobachtet.

Die Temp. des Präparates wurde durch ein unmittelbar darunter angebrachtes Thermolement überwacht. Sie pendelte während der Messungen um $\pm 1,5^\circ$ C; ihr Mittelwert war nach Eichung des Thermolements in situ gegen bekannte Schmelzpunkte mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 2,5^\circ$ C bekannt.

* Hergestellt in der Institutswerkstatt nach einer Konstruktion von Prof. G. Högg.

¹² H. Fischmeister, Acta Cryst. [London] 7, 776 (1954).

Die Auswertung der Spektren, die nach der Methode der kleinsten Quadrate erfolgte, sowie einige zur Verbesserung der Meßgenauigkeit verwendeten Kunstgriffe sind in früheren Arbeiten ausführlicher dargestellt worden^{13, 14}.

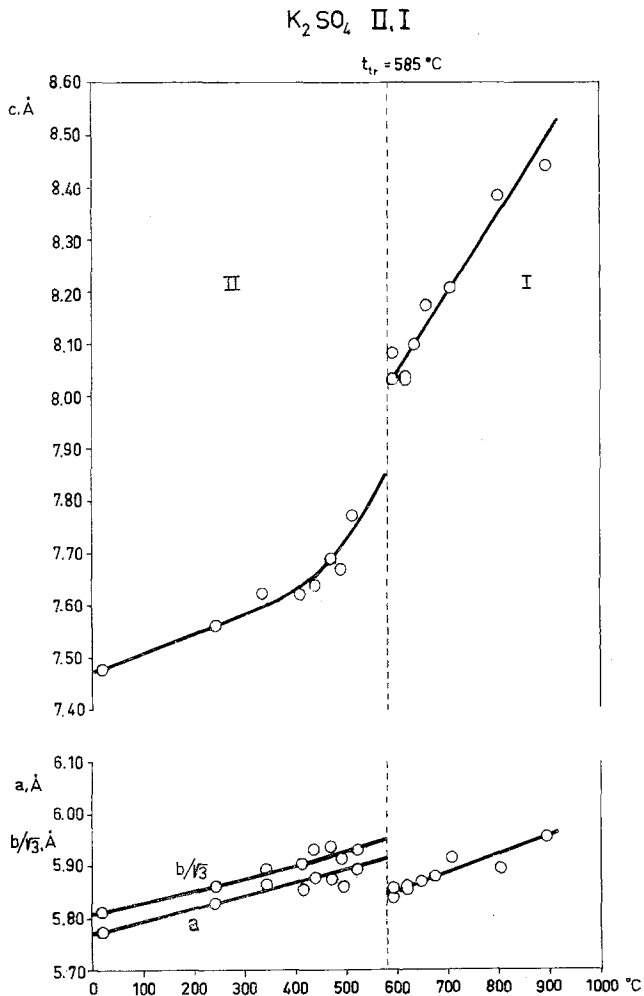


Abb. 1. Gitterkonstanten von K_2SO_4 (Modifikationen II und I) in Abhängigkeit von der Temperatur

Wiederholte Zellkonstantenmessungen an K_2SO_4 I bei $705^\circ C$ ergaben eine Standardabweichung von $0,023 \text{ \AA}$ für c und von $0,020 \text{ \AA}$ für a .

Die Resultate der Ausdehnungsmessungen an Na_2SO_4 und K_2SO_4 sind in Abb. 1 und 2 wiedergegeben. Der pseudo-hexagonalen Struktur der

¹³ H. Fischmeister, Acta Cryst. [London] **9**, 416 (1956).

¹⁴ H. Fischmeister, J. Inorg. Nucl. Chem. **3**, 182 (1956).

Tiefformen entsprechend ist in den Abbildungen statt der Kantenlänge b die Größe $b/\sqrt{3}$ eingetragen, die bei völliger Erreichung der hexagonalen Symmetrie identisch mit a wird.

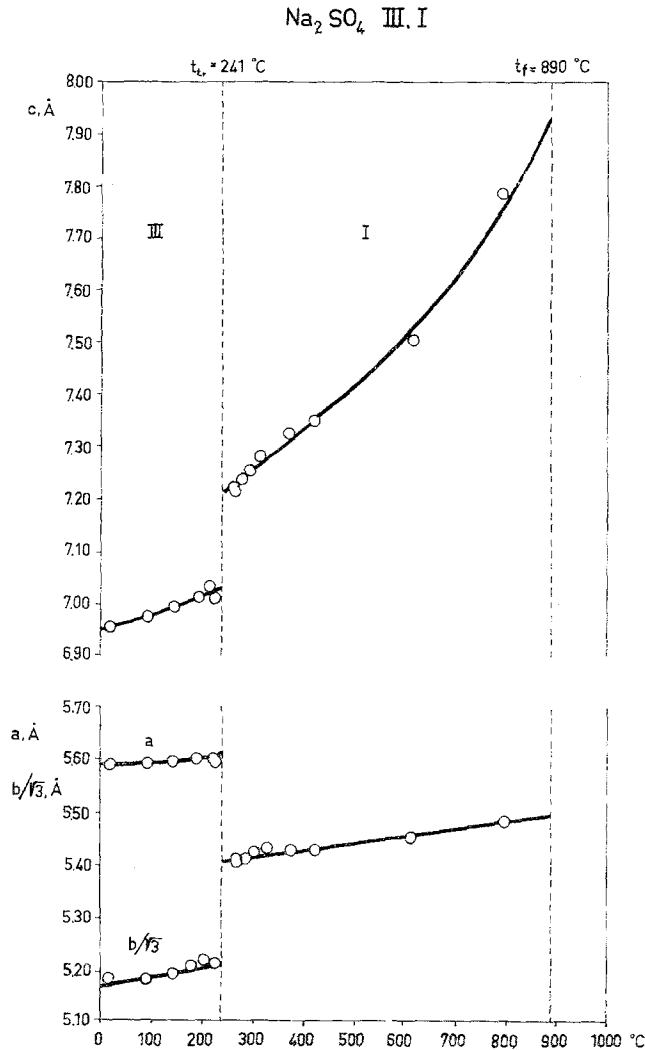


Abb. 2. Gitterkonstanten von Na_2SO_4 (Modifikationen III und I) in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Ausdehnungsmessungen an K_2SO_4 II stehen in guter Übereinstimmung mit den Werten von *Tutton*¹⁵. Die von *Bernard* und *Jaffray*¹⁶

¹⁵ A. E. H. *Tutton*, Z. Kryst. **31**, 437 (1899).

¹⁶ M. *Bernard* und J. *Jaffray*, C. r. hebdomad. Acad. Sci. Paris **240**, 1078 (1954).

rappортиerten Umwandlungen bei 303, 350 und 450° C konnten nicht bestätigt werden; die Röntgenspektren zeigen jedenfalls deutlich, daß keine wesentliche Änderung der Struktur eintritt, und die Zellkonstantenmessungen zeigen keine Diskontinuität, die die experimentelle Unsicherheit überschritte. Es ist denkbar, daß die von diesen Forschern beobachteten thermischen und Dilatationseffekte teils durch Feuchtigkeitseinschlüsse und teils durch die Auslösung von Volumenspannungen in den polykristallinen Proben verursacht waren, wobei zu bemerken ist, daß die zwei von *Bernard* und *Jaffray* als „deutlich“ bezeichneten Effekte in das Gebiet fallen, in dem nach den hier vorgelegten Messungen die Ausdehnung stark anisotrop zu werden beginnt.

Für die Hochtemperaturmodifikation K_2SO_4 I gibt *Bredig*⁶ die Parameter $a = 5,71 \text{ \AA}$ und $c = 7,26 \text{ \AA}$ an (jedoch ohne Temperaturangabe).

Für Na_2SO_4 I haben in der Literatur^{17,18} Gitterparameter Eingang gefunden, die bestenfalls als Schätzungen zu bewerten sind ($a = 5,38 \text{ \AA}$, $c = 7,26 \text{ \AA}$). Sie sind abgeleitet⁶ aus den Messungen *Ramsdells*¹⁰ an Hanksit, $9 \text{ Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaCl}$, dessen Elementarzelle 12 Zellen von Na_2SO_4 I entsprechen soll.

Einige Messungen an der eigentlichen Tieftemperaturmodifikation V von Na_2SO_4 sind in der nachstehenden Tab. 2 zusammengefaßt. Da diese Modifikation, im Gegensatz zu Na_2SO_4 III, keine Ähnlichkeit mit dem Na_2SO_4 I-Typ aufweist, wurde ihrem Ausdehnungsverhalten keine weitere Aufmerksamkeit gewidmet.

Tabelle 2. Thermische Ausdehnung von Na_2SO_4 V

Temperatur	a (Å)	b (Å)	c (Å)
20° C	5,860	12,302	6,953
101° C	5,871	12,330	9,878
180° C	5,875	12,367	9,901
218° C	5,879	12,380	9,919
245° C	5,882	12,395	9,921

An den Sulfaten des Rb, Cs und Tl wurden nur so viele Messungen gemacht, wie nötig waren, um die Zellkonstanten der Hochform am Umwandlungspunkt festzulegen. Die Resultate sind in Tab. 3 zusammengestellt, wo auch die auf den Umwandlungspunkt extrapolierten Zelldimensionen von K_2SO_4 I und Na_2SO_4 I und die der früher vom Verfasser⁴ untersuchten Doppelsalze Glaserit und KLiSO_4 eingetragen sind.

¹⁷ R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Interscience, New York 1948, Bd. II, Kap. 8.

¹⁸ *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tab., Bd. I/4 (1954).

Tabelle 3. Zellkonstanten der hexagonalen Sulfate einwertiger Kationen am Umwandlungspunkt

Salz	Umwandlungs- temperatur	a (Å)	c (Å)
Na_2SO_4 I	241° C	5,40 ₅	7,21 ₅
K_2SO_4 I	585° C	5,85 ₁	8,03
Rb_2SO_4 I	657° C	6,19	8,37
Cs_2SO_4 I	660° C	6,41	8,84
Tl_2SO_4 I	427° C	6,17	8,06
KLiSO_4 I	435° C	5,27 ₀	8,65 ₅
$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ I	445° C	5,77 ₃	7,73 ₅

Diskussion

Die Möglichkeit freier Rotation ganzer Atomgruppen im Kristallgitter wurde erstmalig von *Pauling* angedeutet¹⁹. (Für den Spezialfall des Orthowasserstoffes war allerdings schon früher von *Bonhoeffer* und *Harteck*²⁰ und von *Clusius* und *Hiller*²¹ freie Rotation der H_2 -Moleküle im festen Zustand wahrscheinlich gemacht worden.) Röntgenkristallographische Untersuchungen an Nitraten^{22, 23}, Perchloraten²⁴ und Borfluoriden²⁵ zeigten, daß in den Hochformen dieser Kristalle die Lagen der Anionen nicht eindeutig feststellbar waren, so als ob sich diese Ionen in freier Rotation befänden. Gleichzeitig erwies sich aber auch, daß bei Annahme normaler Ionenradien der den Anionen im Gitter zur Verfügung stehende Platz für wirklich freie Rotation nicht ausreichte.

Aus den Daten der Tab. 3 kann nun sofort der Schluß gezogen werden, daß die Zelldimensionen bei einer dem Glaserittyp entsprechenden Struktur auch beim Na_2SO_4 I-Typ keine freie Rotation des Sulfations zulassen. Abb. 3 illustriert die Verhältnisse am Beispiel des K_2SO_4 I. Wird die a -Achse mit ihrer beobachteten Länge von 5,85 Å angesetzt, so müßte c

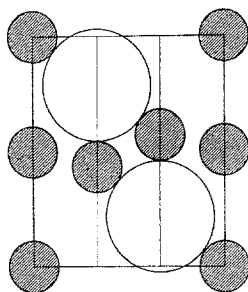


Abb. 3. Platzbedarf für freie Rotation der Sulfationen in K_2SO_4 I, dargestellt in Projektion auf (1120).

¹⁹ L. Pauling, Phys. Rev. **36**, 430 (1930).

²⁰ K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, Z. physik. Chem. **B 4**, 136 (1929).

²¹ K. Clusius und K. Hiller, Z. physik. Chem. **B 4**, 166 (1929).

²² F. C. Kracek, T. F. W. Barth und C. J. S. Ksanda, Phys. Rev. **40**, 1034 (1932).

²³ C. Finbak und O. Hassel, Z. physik. Chem. **B 35**, 25 (1937).

²⁴ C. Finbak und O. Hassel, Z. physik. Chem. **B 32**, 130 (1936).

²⁵ C. Finbak und O. Hassel, Z. physik. Chem. **B 32**, 433 (1936).

bei freier Rotation mindestens $11,9 \text{ \AA}$ lang sein*, also beinahe um 50% größer als der gemessene Wert. Dieser Mindestzelle für freie Rotation entspräche ein Molvolumen von $106 \text{ cm}^3/\text{mol}$ am Umwandlungspunkt (andere denkbare Anordnungen führen zu Volumina gleicher Größenordnung); das Molvolumen der Schmelze²⁶ beträgt dagegen nur $92,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ und für den festen Kristall knapp unterhalb des Schmelzpunktes ergibt eine Extrapolation der Kurven in Abb. 2 bloß $82,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Wirklich ungehinderte Rotation des Sulfations im Sinne der Hypothese von *Pauling* ist also noch nicht einmal am Schmelzpunkt denkbar.

An Stelle freier Rotation kann man sich nach *Frenkel*²⁷ einen Zustand statistischer Fehlordnung denken, in dem die Anionen regellos auf verschiedene, energetisch gleichwertige Orientierungen verteilt sind. Jede dieser Orientierungen entspricht einem relativen Energieminimum. Raman-^{28, 29, 30} und infrarotspektroskopische³¹ Untersuchungen an den Hochtemperaturmodifikationen von Ammoniumhalogeniden³⁰ und Alkalinitraten^{28, 29, 31}, sowie Kernresonanz^{32, 33} und Neutronenbeugungsstudien^{34, 35, 36} an Ammoniumhalogeniden^{32, 34, 35, 36} und Alkaliborhydriden³³ haben starke Indizien für die Anschauung geliefert, daß die polyatomaren Gitterbausteine in den Hochtemperaturformen dieser Kristalle nur statistisch fehlgeordnet sind. Für die Borhydride konnten *Ford* und *Richards*³³ die Größe der Energiebarriere zwischen den Fehlordnungslagen bestimmen; sie lag für verschiedene Verbindungen zwischen 2,4 und 3,9 kcal/mol.

Versuche, mit verfeinerten röntgenkristallographischen Methoden den Bewegungs- bzw. Orientierungszustand der Nitrationen in den Hochformen von NaNO_3 und KNO_3 festzulegen, führten zu Resultaten, die teils für³⁷ und teils gegen³⁸ freie Rotation sprachen. Hier konnte der Verfasser durch eine genauere Untersuchung des dem Nitration zur Verfügung stehenden Raumes zeigen^{11, 14}, daß eine Orientierungsfehlordnung

* Für die Berechnung wurden folgende Werte benützt: Bindungslänge $\overline{\text{SO}} = 1,50 \text{ \AA}$; Ionenradien: $r_{\text{K}^+} = 1,33 \text{ \AA}$, $r_{\text{O}^{2-}} = 1,30 \text{ \AA}$.

²⁶ *R. Lorenz* und *W. Herz*, *Z. anorg. Chem.* **117**, 106 (1921).

²⁷ *J. Frenkel*, *Acta Physicochim. USSR* **3**, 23 (1935).

²⁸ *P. Pattabhiramaya*, *Proc. Indian Acad. Sci. A* **7**, 229 (1938).

²⁹ *T. M. K. Nedungadi*, *Proc. Indian Acad. Sci. A* **8**, 397 (1938).

³⁰ *E. L. Wagner* und *D. F. Hornig*, *J. Chem. Phys.* **18**, 296, 305 (1950).

³¹ *R. M. Heater*, *Spectrochim. Acta* [London] **10**, 291 (1958).

³² *H. S. Gutowsky*, *G. E. Pake* und *R. Bersohn*, *J. Chem. Phys.* **22**, 643, 651 (1954).

³³ *P. T. Ford* und *R. E. Richards*, *Disc. Faraday Soc.* **19**, 230 (1955).

³⁴ *G. H. Goldschmidt* und *D. G. Hurst*, *Phys. Rev.* **83**, 88 (1951).

³⁵ *H. A. Levy* und *S. W. Peterson*, *Phys. Rev.* **86**, 766 (1952).

³⁶ *H. A. Levy* und *S. W. Peterson*, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 1536 (1953).

³⁷ *P. E. Tahvonen*, *Ann. Acad. Sci. Fenn., Ser. A I, Math.-Phys. No.* **44** (1947).

³⁸ *L. A. Siegel*, *J. Chem. Phys.* **17**, 1146 (1949).

mit zwei gleichwertigen Lagen, die dem Nitration großen Spielraum für Schwingungen parallel zur c -Achse bieten, am wahrscheinlichsten ist. Dieses Strukturbild machte überdies sowohl die experimentellen Befunde der einander scheinbar widersprechenden Röntgenuntersuchungen^{37,38} als auch das thermische Ausdehnungsverhalten und die kalorischen Daten der Alkalinitrate verständlich.

Da sich somit eine vermutete „Anionenrotation“ bei näherer Untersuchung immer wieder als *Frenkelsche* Fehlordnung erweist, wird es richtig sein, auch bei den Alkalisulfaten mit diesem Fehlordnungstyp zu rechnen und die Strukturaufklärung auf eine Festlegung der Fehlordnungslagen einzurichten. Der Beitrag, den die vorliegende Untersuchung dazu liefern kann, besteht in einer Abgrenzung des dem Sulfation zur Verfügung stehenden Raumes und in gewissen Aussagen über dessen Symmetrie.

Für eine direkte Raumgruppenbestimmung auf Grund einer Auslöschungsstatistik sind nicht genügend Unterlagen zu erhalten. Der bei allen Hochformen gleichartige Intensitätsverlauf der Basisreflexe (0001 und 0003 fehlen, 0002 stark und 0004 schwach) deutet allerdings eine systematische Auslöschung der ungeraden Ordnungen an. Als Stütze hierfür kann angeführt werden, daß beim Glaserit, dessen Tiefform sich durch einen sehr starken 0003-Reflex auszeichnet, dieser Reflex am Umwandlungspunkt schlagartig verschwindet.

Einen Anhaltspunkt zur indirekten Ermittlung der Raumgruppe bietet die von *Buenger*³⁹ aufgestellte Regel, daß bei sogenannten Rotations- und Verschiebungsumwandlungen³⁹ die Symmetrie der Tiefform immer eine Untergruppe der Symmetrie der Hochform darstellt. Es ist zweckmäßig, sich an dieser Stelle die Strukturen der Tiefformen, die aus dem Na_2SO_4 I-Typ entstehen können, in Erinnerung zu rufen. Abb. 4 zeigt die auffallende Verwandtschaft dieser Strukturtypen, die sich nur in der Orientierung der Sulfationen und durch Kationenverschiebungen bei den zwei rhombisch-pseudohexagonalen Strukturen unterscheiden.

Die Ähnlichkeit der Tiefformen spricht ebenso wie der schnelle und hystereselose Verlauf der Umwandlungen dafür, daß man es hier tatsächlich mit kombinierten Rotations- und Verschiebungsumwandlungen zu tun hat. Demzufolge sollte die Symmetrie der gemeinsamen Hochform jene aller vier Tiefformen, nämlich D_{2h} , D_{3d} und C_6 , als Untergruppen einschließen. Die einzige Symmetriegruppe, die diese Bedingung erfüllt, ist D_{6h} . Dabei ist zu beachten, daß diese Symmetrie bei einer fehlgeord-

³⁹ *M. J. Buenger*, Kap. 6 in „Phase Transformations in Solids“, Herausgeber: *R. Smoluchowski, J. E. Mayer* und *W. A. Weyl*, Wiley, New York 1951, S. 183.

neten Struktur nur im Mittel über alle Lagen im Kristall verwirklicht sein muß*.

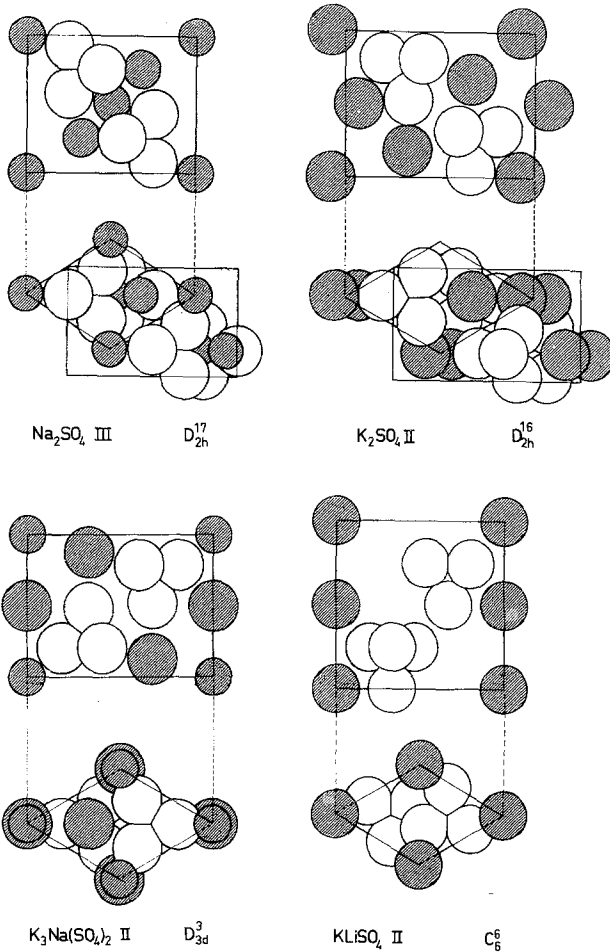


Abb. 4. Strukturen der aus dem Na_2SO_4 I-Typ hervorgehenden Tieftemperaturmodifikationen. Dargestellt ist jeweils die Projektion auf (001) bzw. (0001) und darüber ein Schnitt parallel (100) bzw. (1120)

Zur Diskussion des für das Sulfation vorhandenen Platzes ist zunächst ein grobes Strukturbild erforderlich. Unter Wahrung der gemeinsamen

* Selbstverständlich ist die *Buergersche* Symmetrieregeln infolge ihres induktiven Ursprungs nicht als zwingend, sondern nur als richtungweisend zu werten. Es soll deswegen betont werden, daß sich das im folgenden entwickelte Bild der Struktur und Symmetrie des Na_2SO_4 I-Typs auch ohne ihre Hilfe allein aus Packungsbetrachtungen ableiten läßt.

Züge, die sich in den Tieftemperaturstrukturen abzeichnen, wird man auch im Hochtemperaturtyp ein Kation an die Zellecken und eines in die Mittelpunkte der hexagonalen Prismenkanten setzen (Punktlagen 000 und $00\frac{1}{2}$), während die beiden weiteren Kationen sowie die Schwerpunkte der zwei Sulfationen auf die trigonalen Achsen $\pm (\frac{1}{3} \frac{2}{3} z)$ zu liegen kommen. Das Fehlen der ungeraden Basisreflexe weist auf eine zweizählige Schraubenachse parallel c hin, wie sie für die Tiefformen von KLiSO_4 und K_2SO_4 charakteristisch ist. Damit ergeben sich als Punktlagen für die Sulfatschwerpunkte und für die Alkaliionen ($\frac{2}{3} \frac{1}{3} z_1$, $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z_1 + \frac{1}{2}$) bzw. ($\frac{1}{3} \frac{2}{3} z_2$, $\frac{2}{3} \frac{1}{3} z_2 + \frac{1}{2}$). Soll die Struktur der Symmetrie D_{6h} exakt gehorchen, so kommen für z_1 und z_2 nur die Werte $\frac{1}{4}$ bzw. $\frac{3}{4}$ in Frage. Wird dagegen bloß statistische Erfüllung der Symmetrie gefordert, so müssen die Fehlordnungslagen symmetrisch zur Ebene $z = \frac{1}{4}$ sein.

Dieses Bild läßt sich nun durch Vergleichen des in allen Kristallen des Na_2SO_4 I-Typs verfügbaren Raumes überprüfen und verfeinern. Verwendet man die Zellkonstanten der Tab. 3 und die Ionenradien⁴⁰ $r_{\text{Na}} = 0,98 \text{ \AA}$, $r_{\text{K}} = 1,33 \text{ \AA}$, $r_{\text{Rb}} = 1,48 \text{ \AA}$, $r_{\text{Tl}} = 1,51 \text{ \AA}$, $r_{\text{Cs}} = 1,67 \text{ \AA}$, so zeigt sich, daß dem Sulfation am Umwandlungspunkt in allen Kristallen beinahe der gleiche Raum zur Verfügung steht. Er ist deutlich „höher“ (in c -Richtung) als „breit“

(vgl. Abb. 5). Das Sulfation findet darin Platz, aber nur unter Verschiebung seines Schwerpunktes längs der trigonalen Achse, was wiederum entsprechende Verschiebungen der Kationen nach sich zieht. Die resultierende Struktur ist in den beiden obersten Halbzellen in Abb. 6 dargestellt.

Eine systematische Untersuchung der räumlichen Verhältnisse zeigt, daß diese Anordnung, solange man an den gegebenen Zelldimensionen und den Kationenlagen in 000 und $00\frac{1}{2}$ festhält, die einzige zwanglos mögliche ist*. Das Sulfation hat in der Stellung A in Abb. 6 weitgehende

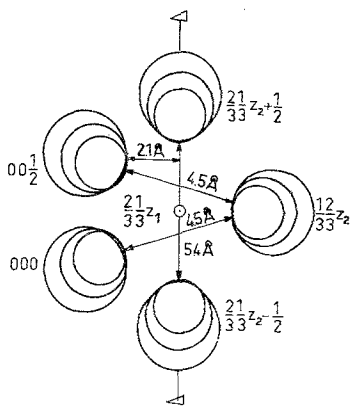


Abb. 5. Umgebung des Sulfations in den Kristallen des Na_2SO_4 I-Typs, projiziert auf (1120). — Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Kationen Na, K und Cs eingezeichnet. Die Parameter z_1 und z_2 (hier gleich $\frac{1}{4}$ gesetzt) sind frei wählbar

⁴⁰ J. A. A. Ketelaar, „Chemical Constitution“. Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1958.

* Außer den Kationenlagen auf den Prismenkanten wurde hierbei nur vorausgesetzt, daß der Schwerpunkt des Sulfations auf der trigonalen Achse liegt. Da sein z -Parameter nicht fixiert ist, kommt als geometrischer Ort für die

Bewegungsfreiheit ($\pm 20^\circ$) für Torsionsschwingungen um die trigonale Achse. Gestattet man kleine Verschiebungen der benachbarten Kationen, z. B. eine solche von $0,2 \text{ \AA}$ längs z für das Kation in $(\frac{1}{3} \frac{2}{3} z_2)$, das in dieser Richtung große Bewegungsfreiheit genießt, so kann es durch Drehung um 60° in eine zweite Lage (**B** in Abb. 6, mittlerer Teil) übergehen. Wollte man jedoch alle Sulfationen in die Orientierung **B** bringen, so müßte die Zellkante c um etwa $0,7 \text{ \AA}$ gedehnt werden. Dies entspricht

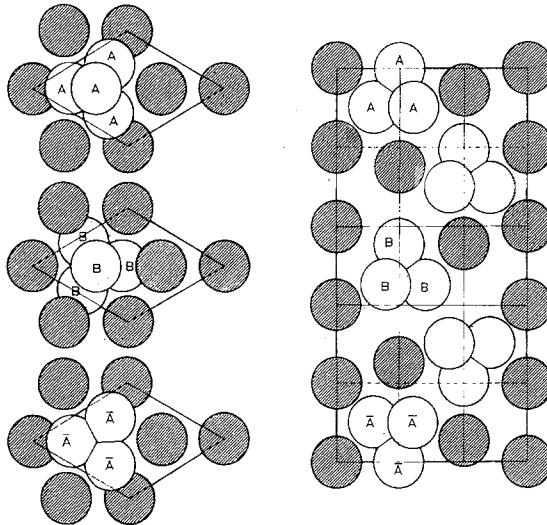


Abb. 6. Fehlordnungslagen des Sulfations im $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{I}$ -Typ, dargestellt am Beispiel des $\text{K}_2\text{SO}_4\text{I}$
Links: Projektion auf (0001), rechts: Projektion auf (1120)

im Fall von K_2SO_4 und Na_2SO_4 etwa dem gesamten Zuwachs von c zwischen Umwandlungs- und Schmelzpunkt. (In Abb. 6 ist die Lage **B** nur in Nachbarschaft zu **A**-Lagen eingezeichnet, weswegen die gegenseitige Behinderung benachbarter **B**-Lagen dort nicht zum Ausdruck kommt.)

Für die Ausbildung *Frenkelscher* Fehlordnung sind zwei energetisch — und daher auch geometrisch — gleichwertige Lagen erforderlich. Da die Lage **B** infolge ihres größeren Platzbedarfes benachteiligt ist, kommen nur **A** und dessen durch die Symmetrie D_{6h} geforderte Spiegelung an

packungsbestimmenden Sauerstoffionen ein Zylinder mit der Achse $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} z)$ in Frage. Ein großer Teil davon fällt aber in die Ausschlußbereiche der Kationen (Kugeln um die Kationenmittelpunkte, deren Radius gleich ist der Summe von Kationen- und Sauerstoffradius). Eine systematische und lückenlose Untersuchung der Packungsverhältnisse ist leicht möglich, wenn man die Durchdringungsfiguren dieser Ausschlußbereiche mit dem Zylinder bestimmt und ihn abrollt. Der Radius des Zylinders beträgt, je nach Orientierung des Sulfations, $1,225 \text{ \AA}$ oder $1,42 \text{ \AA}$ (digonale bzw. trigonale Achse des Sulfat-tetraeders parallel c).

der Ebene $z = 1/4$ in Frage. Diese Lage (\bar{A}) ist zuunterst in Abb. 6 dargestellt. Eine völlig regellose Verteilung von A- und \bar{A} -Lagen im Gitter ist aber ausgeschlossen, da sich die beiden Orientierungen in unmittelbarer Nachbarschaft sehr stark behindern würden. Nur bei Zwischenschaltung

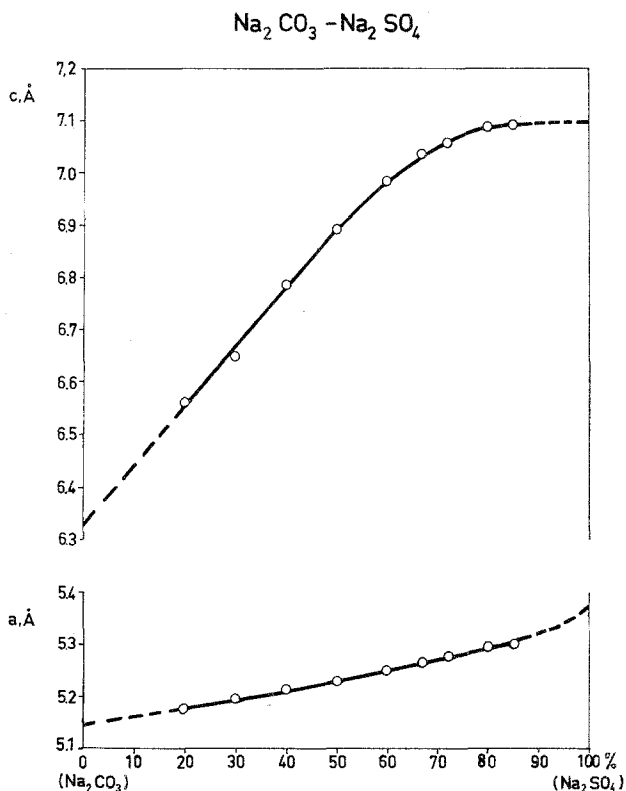


Abb. 7. Gitterkonstanten von Na_2SO_4 - Na_2CO_3 -Mischkristallen (aus Guinierfotogrammen mit NaCl als Eichsubstanz)

einer B-Lage können, wie Abb. 6 zeigt, beide Orientierungen zusammen auftreten.

Es ergibt sich also das Bild einer statistischen Fehlordnung zwischen den energetisch gleichwertigen A- und \bar{A} -Lagen, unter geringer, aber unabdingbarer Beteiligung der energetisch ungünstigeren B- und \bar{B} -Lagen. Die Unvereinbarkeit von A- und \bar{A} -Orientierung in unmittelbarer Nachbarschaft bedingt eine Nahordnung; die günstigen Packungsverhältnisse in Bereichen mit durchgehender A- oder \bar{A} -Stellung legen die Möglichkeit nahe, daß sich zumindest bei niedrigen Temperaturen „Domänen“ mit

gleicher Orientierung ausbilden. Eine andere Möglichkeit bestünde in der Bildung einer Überstruktur, etwa entsprechend einer Verdoppelung von Abb. 6 in z -Richtung. Welche der drei Möglichkeiten — statistische Nahordnung, Domänenstruktur oder Überstruktur — verwirklicht wird, kann hier nicht entschieden werden.

Das oben entwickelte Bild verleiht dem Sulfation im Mittel die Symmetrie D_{3h} , entsprechend den Anforderungen der Raumgruppe D_{6h}^1 an die Punktlage $\pm (2/3, 1/3, 1/4)$, die ja die Mittellage der Sulfat-Schwerpunkte darstellt. Diese Symmetriecharakteristik der Sulfatlage kommt deutlich zum Ausdruck, wenn an Stelle von Sulfationen teilweise Carbonationen eingelagert werden. Das Carbonation ist an sich klein genug, um in dem verfügbaren Raum in beliebiger Orientierung Platz zu finden. Soll es aber im Einklang mit der Eigensymmetrie der Punktlage eingebaut werden, so kommt nur die Lage in der Spiegelebene $z = 1/4$, mit dem C-Atom auf der trigonalen Achse, in Frage. In dieser Orientierung ist sein Platzbedarf in c -Richtung bedeutend kleiner als der des Sulfations. In der Tat beobachtet man bei Mischkristallbildung zwischen Na_2SO_4 und Na_2CO_3 als hauptsächlichen Effekt eine Schrumpfung der c -Achse (vgl. Abb. 7).

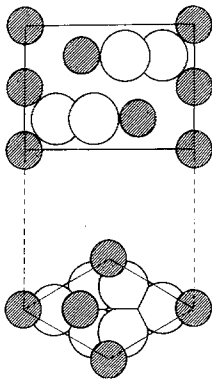


Abb. 8. Hypothetische Packung für Na_2CO_3 I mit den aus Abb. 7 extrapolierten Gitterkonstanten. Projektionen auf (0001) und (1120)

Die Extrapolation der bei Zimmertemperatur an unterkühlten Präparaten ermittelten Zellkonstanten auf reines Na_2SO_4 führt auf Werte, die gut mit den Messungen an Na_2SO_4 I übereinstimmen, wenn man dessen Ausdehnungsverhalten berücksichtigt. Nach der Carbonatseite hin führt die Extrapolation auf die Zellkonstanten $a = 5,15 \text{ \AA}$, $c = 6,33 \text{ \AA}$, mit denen sich eine dem Na_2SO_4 I-Typ entsprechende Struktur für Na_2CO_3 I zwanglos aufbauen läßt (vgl. Abb. 8). Daß die beiden Salze bei hohen Temperaturen eine durchgehende Reihe von Mischkristallen bilden, ist bekannt¹.

Der Verfasser möchte auch an dieser Stelle Herrn Professor *G. Hägg* für die ihm gebotenen Arbeitsmöglichkeiten und Herrn Dozent *I. Lindqvist* für den Hinweis auf das Gebiet der Polymorphie von Salzen mit polyatomaren Ionen danken. Herrn Professor *A. Niggli* bin ich für Diskussionen über die Symmetriezusammenhänge innerhalb der hypo-hexagonalen Syngonie zu Dank verpflichtet. Der Mitarbeit von Herrn *A. Rönningqvist* bei der rechnerischen Auswertung der Ausdehnungsmessungen gebührt besondere Anerkennung. In finanzieller Hinsicht wurde die Arbeit durch den Schwedischen Naturwissenschaftlichen Forschungsrat (Statens Naturvetenskapliga Forskningsråd) ermöglicht.