

# Röntgenographische Untersuchungen im System $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Autor(en): **Brandenberger, E.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen  
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **13 (1933)**

Heft 1

PDF erstellt am: **03.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-14063>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Röntgenographische Untersuchungen im System $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Von *E. Brandenberger* in Zürich

### I. Allgemeines über die röntgenographische Untersuchung von Systemen mit zahlreichen Kristallarten.

Zur Abklärung von Zustandsdiagrammen werden röntgenographische Methoden mehr und mehr herbeigezogen, sei es, um die Symmetrie und Kristallstruktur einzelner Phasen zu ermitteln, sei es, um auf diesem Wege die Existenz neuer Kristallarten sicherzustellen oder Gemische verschiedener Kristallarten zu analysieren. Während sich in Fällen, da nur wenige Phasen auftreten, die Verhältnisse meist leicht überblicken lassen, treten bei der Untersuchung von Systemen mit vielen, zum Teil noch nicht oder nur ungenügend bekannten Kristallarten Schwierigkeiten grundsätzlicher Natur auf, die hier zunächst kurz besprochen sein sollen, bevor an die Darstellung der speziellen Beobachtungen im System  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ , das zum mindesten 9 Phasen aufweist (ohne die verschiedenen Modifikationen der reinen Komponenten zu zählen) getreten wird. In erster Linie ist dabei die röntgenographische Analyse von Gemischen verschiedener Kristallarten in solchen Systemen und der Nachweis neuer Verbindungen oder Modifikationen einer Kritik zu unterziehen.

Ausgangspunkt für die röntgenographische Analyse von Gemengen verschiedener Kristallarten (der Fall der Mischkristallbildung sei dabei nicht näher betrachtet) ist die Kenntnis der Röntgeninterferenzen wenn möglich aller auftretenden reinen Phasen im betrachteten System. Dies hat zur Voraussetzung, dass es gelingt, diese rein darzustellen und als solche zu charakterisieren. Die röntgenometrische Analyse eines mechanischen Gemenges verschiedener dieser Phasen beruht darauf, das an diesem erhaltene System von Interferenzen als eine Superposition der Interferenzen verschiedener Phasen darzustellen und daraus umgekehrt auf die Anwesenheit der betreffenden Phasen zu schliessen. Dieses Verfahren setzt voraus,

1. dass alle möglichen Phasen verschiedene Röntgeninterferenzen besitzen <sup>1)</sup>,

2. dass beim Prozess der mechanischen Durchmischung bzw. der gemeinsamen Ausscheidung und Abkühlung eine Änderung der Röntgeninterferenzen, etwa durch Eintritt chemischer Reaktionen, Diffusionserscheinungen etc., nicht auftritt <sup>2)</sup>,

3. dass eine Homogenität des Gemenges bis auf Volumelemente von einer Grösse von  $10^{-1}$  bis  $10^{-3}$  mm<sup>3</sup>, nämlich den die Interferenzen erzeugenden Raumteil, garantiert ist.

Kann nach diesem Verfahren eine bestimmte Phase nicht gefunden werden, so folgt hieraus lediglich, dass sie in einer Konzentration über ihrer röntgenometrischen Nachweisbarkeitsgrenze nicht vorhanden sein kann; es ist jedoch unrichtig, wenn schlechthin von der Abwesenheit der betreffenden Kristallart gesprochen wird. Die der röntgenometrischen Nachweisbarkeitsgrenze entsprechende Konzentration  $c_0$  ist für verschiedene Kristallarten verschieden, ja sie kann für verschiedene Proben derselben Kristallart variieren. Sie hängt nämlich unmittelbar mit dem Interferenzvermögen einer Substanz zusammen, welches rein qualitativ den allgemeinen Charakter der Intensität der an einer Kristallart erhaltenen Interferenzen beschreibt. Das Interferenzvermögen wird neben einer Reihe rein geometrischer Faktoren durch eine Gruppe physikalischer Grössen bestimmt, wie durch das Streuvermögen der anwesenden Atome, deren Amplituden um die Gleichgewichtslagen bei ihren translativen oder rotativen Bewegungen, durch die Aufrauung des Gitters entstanden durch mechanische Verformung oder Einbau fremder Atome, durch die Mosaikstruktur des Einzelkristalls, durch dessen mittlere Grösse u. s. w. Die genannten Faktoren können die röntgenographischen Nachweisbarkeitsgrenzen unter Umständen sehr ungünstig beeinflussen, so dass Fälle auftreten, da Kristallarten erst bei Gehalten

---

<sup>1)</sup> Dabei ist zu beachten, dass die Verschiedenheit der Interferenzen im Pulverdiagramm, das in der Regel sich bei der Untersuchung von Gemischen allein verwenden lässt, deutlich sein muss. Das Pulverdiagramm hat dabei den Nachteil, dass es mit der ihm eigenen eindimensionalen Anordnung der Röntgeninterferenzen die geringste Unterscheidbarkeit von Kristallarten an Hand ihrer Röntgeninterferenzen besitzt und oftmals solche identifizieren wird, die sich an Hand von Drehkristall- oder Goniometeraufnahmen als verschieden erweisen würden. Fernerhin ist es notwendig, dass sich die verschiedenen Phasen in ihren intensiven Linien voneinander unterscheiden, ansonst die Unterscheidbarkeit nur bei besonders günstigen Konzentrationsverhältnissen möglich ist, bei kleinern Konzentrationen hingegen verloren geht.

<sup>2)</sup> Siehe hierzu R. W. DRIER, Phys. Rev. (2), 37, 712—714. 1931.

über 20 % röntgenometrisch nachweisbar sind. Durch die Aufnahme der Röntgenogramme der reinen Phasen gewinnt man ein ungefähres Mass für deren verschiedenes Interferenzvermögen, wenn diese unter möglichst gleichen Bedingungen aufgenommen werden, und kann über die Nachweisbarkeitsgrenzen der verschiedenen Kristallarten eine rohe Aussage machen. Schliesslich ist wesentlich, dass mit einem verminderten Interferenzvermögen eine Erhöhung der diffusen Streustrahlung parallel geht und diese oft eher auf die Anwesenheit einzelner Phasen hinweist als die zugehörigen Interferenzlinien.

Der Nachweis neuer Verbindungen oder Modifikationen ist im allgemeinen auf Grund der Röntgeninterferenzen nur dann sicher zu leisten, wenn die betreffende Kristallart rein gewonnen werden kann. Dieser Existenzbeweis einer neuen Phase stützt sich darauf, dass ein System von Interferenzen beobachtet wird, das sich nicht als eine Überlagerung von Interferenzen möglicher anderer Kristallarten in Mengen, die mit dem Chemismus der neuen Kristallart in Einklang stehen würden, erklären lässt. Ist dagegen eine Phase nicht rein herstellbar, sondern nur als Bestandteil von Phasengemischen der Untersuchung zugänglich, so ist der rein röntgenometrische Nachweis einer neuen Kristallart nicht einfach, und in komplexeren Fällen überhaupt nicht zwingend durchzuführen. Zunächst wäre nämlich zu zeigen, dass unter allen mit dem Chemismus des betreffenden Gemisches verträglichen Superpositionen von Interferenzen bekannter Kristallarten keine existiert, die mit dem beobachteten Röntgenogramm des Gemisches übereinstimmt. Wäre dieser erste Schritt des Beweises geglückt, so bestände immer die Möglichkeit, dass die als „neu“ erkannten Interferenzen nicht von einer, sondern von mehreren neuen Kristallarten herrühren könnten. Diese letztere Eventualität — immer im Bereich des mit der chemischen Analyse des Gemisches Verträglichen — dürfte sich aber, wenn die Beweisführung für die Zusammengehörigkeit der „neuen“ Interferenzen durch ihre Indizierung nicht einwandfrei gelingt, nur auf dem Wege über die Synthese der unzweifelhaft als rein charakterisierbaren Phase, also über den Einkristall, ausschliessen lassen.

## **II. Spezielles über das System $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_4\text{NO}_3\text{—H}_2\text{O}$ und die angewandten röntgenographischen Methoden.**

Die im genannten System auftretenden Kristallarten sind fast ausnahmslos durch eine starke Hygroskopizität ausgezeichnet, wodurch ihre kristallographische Untersuchung erschwert wird. Auch



dieser Umstand befürwortet die Anwendung der Röntgenverfahren, wo eine Untersuchung unter Luftabschluss oder über  $P_2O_5$  möglich ist. Bei den Untersuchungen nach der Pulvermethode wurden die Kristallpulver in einer Atmosphäre von getrocknetem  $N_2$  hergestellt, dort in Markröhrchen abgefüllt und diese zugeschmolzen. Die derart hergestellten Präparate hielten sich ohne weiteres mehrere Wochen. Für die Laue-Aufnahmen erwies es sich als vorteilhaft, die notwendigen Schiffe unter Glycerin herzustellen und die Kristallplatte während der Aufnahme unter einer Schicht Schellack oder Paraffin vor dem Zerfliessen zu schützen. Bei Verwendung von W-Strahlung hat insbesondere eine Paraffinbedeckung keinerlei störenden Einfluss ausgeübt. Die Drehkristallaufnahmen wurden schliesslich in einer Kamera hergestellt, für welche ein Einsatz zur Aufnahme von  $P_2O_5$  konstruiert wurde. In derselben hielten sich die Kristalle während einiger Stunden, ohne wesentliches Zerfliessen zu zeigen.

Die Untersuchung der reinen Phasen erfolgte nach der Pulvermethode (mittels einer Kamera vom Durchmesser von 114,4 mm unter Verwendung von Cu- $K_\alpha$ -Strahlung) und, soweit es sich um genügend grosse Kristalle handelte, nach dem Laue- und Drehkristallverfahren. Neben ihrer Charakterisierung zur röntgenographischen Analyse von Gemischen sollte auf diesem Wege ihre Symmetrie bestimmt werden. Gleichzeitig wurde dabei einiges Material über ihre Kristallstruktur gewonnen, das in einer weiteren Abhandlung über das System  $Ca(NO_3)_2-NH_4NO_3-H_2O$  verarbeitet werden soll. Die röntgenometrische Prüfung der Gemische geschah nach der Pulvermethode, ebenfalls unter Verwendung von Cu- $K_\alpha$ -Strahlung in einer Kamera von 114,4 mm Durchmesser. Hierbei wurde auf die Einhaltung möglichst gleichartiger experimenteller Aufnahmebedingungen geachtet (gleiche Präparatdurchmesser, gleiche Belichtungszeiten unter möglichster Konstanz der Röhrenleistung, gleiche Entwicklungsbedingungen für den Film u. s. w.).

Die spezielle, hier gestellte Aufgabe war eine doppelte:

1. Es sollten die durch die physikalisch-chemische Analyse des Systems  $Ca(NO_3)_2-NH_4NO_3-H_2O$  festgestellten Phasen bezüglich ihrer kristallographischen Individualität und damit ihrer Selbständigkeit im Sinne neuer Verbindungen oder Modifikationen untersucht werden, um dadurch das gefundene Zustandsdiagramm  $Ca(NO_3)_2-NH_4NO_3-H_2O$ , das eine Reihe neuer Verbindungen aufwies, zu stützen.

2. Es war die Möglichkeit der röntgenographischen Analyse von Gemischen verschiedener Phasen aus dem System  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_4\text{NO}_3\text{—H}_2\text{O}$  zu prüfen, um dadurch die Grundlage für die röntgenographische Untersuchung technischer Produkte, die Gemische mit solchen Phasen als Bestandteilen darstellen, zu schaffen.

Die Abklärung der Frage 1. hat einige Beiträge zur Kenntnis der Kristallarten des Systems  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_4\text{NO}_3\text{—H}_2\text{O}$  geliefert, die hier umso mehr veröffentlicht werden, als in letzter Zeit die kristallstrukturelle Untersuchung von Nitraten besonderes Interesse besitzt<sup>3)</sup>. Die Prüfung der Frage 2. gab zu Beobachtungen Anlass, die für die röntgenometrische Analyse von Gemischen anhydrischer und hydratisierter Phasen von grundsätzlicher Bedeutung sein dürften, nicht zuletzt auch darum, weil sie die Grenzen des röntgenographischen Verfahrens deutlich erkennen lassen.

### III. Röntgenographische Untersuchung der Kristallarten im System $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_4\text{NO}_3\text{—H}_2\text{O}$ .

#### a) Das binäre System $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , kubisch, Kristallstruktur bekannt nach L. VEGARD<sup>4)</sup>. Die Aufnahme eines Pulverdiagramms führte zu einer Neubestimmung der Gitterkonstanten, die den Wert  $a_{\text{w}} = 7,647 \pm 0,005 \text{ \AA}$  (erhalten durch Extrapolation auf einen Beugungswinkel  $\vartheta = 90^\circ$ ), ergab, während VEGARD  $a_{\text{w}} = 7,60 \text{ \AA}$  angibt. Neuerdings ist die von VEGARD gefundene Struktur von F. C. KRACEK, S. B. HENDRICKS und E. POSNJAK<sup>5)</sup> in Frage gezogen und für  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  eine Struktur "probably similar to that of fluorite, the fluorine ions being replaced by rotating nitrate ions", postuliert worden. Gegen diese Hypothese rotierender  $\text{NO}_3$ -Radikale in  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ist folgendes einzuwenden: 1. Eine Anordnung der  $\text{Ca}^{++}$  und der  $\text{NO}_3^-$  nach dem Fluoritschema unter der Annahme von Kugelsymmetrie für die  $\text{NO}_3$ -Radikale würde alle Reflexe mit gemischten Indizes verbieten, steht also mit der Beobachtung der Interferenzen (210), (211), (310), (330),

<sup>3)</sup> Die Untersuchungen an Nitraten sind durch die Hypothese rotierender  $\text{NO}_3$ -Radikale in den festen Nitraten in den Vordergrund gerückt worden. Siehe hierüber besonders F. C. KRACEK, E. POSNJAK and S. B. HENDRICKS, Journ. Am. Chem. Soc. **53**, 3339—3348. 1931; Nature **128**, 410—411. 1931; Journ. Am. Chem. Soc. **54**, 2766—2786. 1932. Auf einzelne Punkte wird im Verlauf dieser Untersuchung zurückgekommen.

<sup>4)</sup> L. VEGARD, Z. Phys. **9**, 395—410. 1922.

<sup>5)</sup> F. C. KRACEK, S. B. HENDRICKS and E. POSNJAK, Nature **128**, 410—411. 1931.

(421), (520), (611) in Widerspruch. Dabei sind (210) und (211) als stark, (520) als mittel, die übrigen als schwach festzustellen. 2. Bei  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  tritt Rotation der  $\text{NO}_3$ -Gruppen nach Angaben derselben Autoren bei  $125^\circ$ , also  $44,5^\circ$  unterhalb des Schmelzpunktes, ein; bei  $\text{NaNO}_3$  wird eine solche von  $150^\circ$  an vermutet, d. h.  $160^\circ$  unterhalb des Schmelzpunktes (bei  $215^\circ$  werden die ersten Effekte im Interferenzbild, die auf die Rotation der  $\text{NO}_3$ -Gruppen zurückgehen sollen<sup>6)</sup>, beobachtet).  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  schmilzt bei ca.  $560^\circ$  unter Zersetzung, so dass die Annahme rotierender  $\text{NO}_3$ -Radikale bei Zimmertemperatur wenig Wahrscheinlichkeit beanspruchen kann.

An Hydraten hat die physikalisch-chemische Untersuchung folgende ergeben:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (monoklin, gemessen von MARRIGNAC,  $a:b:c = 1,5839:1:0,6876$ ;  $\beta = 98^\circ 06'$ ),  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (das Pulver zeigte isometrische Körner, optisch zweiachsig, vermutlich auch monoklin) und  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Die an diesen drei Kristallarten beobachteten Röntgeninterferenzen (Pulverdiagramme, Cu- $K_\alpha$ -Strahlung) sind in Tabelle I zusammengestellt. Gleichzeitig sind dort die an der erstarrten 82 %- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung erhaltenen Interferenzen angegeben. Man erkennt aus dieser Zusammenstellung folgendes:

1. Es sind in den untersuchten Proben sicher drei verschiedene Kristallarten vorhanden; eine davon ist zweifelsohne  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .
2. Die Proben  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  geben hiervon verschiedene, unter sich nahezu identische Röntgenogramme nach dem Pulververfahren.
3. Die 82 %- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung liefert schliesslich Interferenzen, die sich nicht als eine Überlagerung der drei andern Interferenzsysteme deuten lassen. — Wenn sich die untersuchte Probe des Dihydrats nicht in Trihydrat umgewandelt hatte und so die fast vollständige Übereinstimmung der Pulverinterferenzen als reell zu betrachten ist (der natürlich noch keine vollständige Identität der Kristallstrukturen der beiden Phasen zu entsprechen

<sup>6)</sup> Die Annahme rotierender  $\text{NO}_3$ -Gruppen in  $\text{NaNO}_3$  über  $150^\circ$  stützt sich vor allem auf das Verschwinden der Reflexe, die von Sauerstoff allein herühren (oberhalb  $215^\circ$  einsetzend und bei  $280^\circ$  vollständig eingetreten). Demgegenüber sei bemerkt, dass eine andere Möglichkeit für die Erklärung dieses Effektes besteht, die zunächst auszuschliessen wäre, bevor die Annahme rotierender  $\text{NO}_3$ -Gruppen bewiesen gelten kann. Die O-Interferenzen verschwinden nämlich auch, wenn sich mit steigender Temperatur die  $\text{NO}_3$ -Gruppen in allen Ebenen einander parallel stellen, also nicht mehr in aufeinander folgenden Ebenen um  $180^\circ$  gedreht erscheinen würden. Auch diese Änderung in der Kristallstruktur könnte sich innerhalb eines grössern Temperaturintervalls vollziehen.

braucht), so wäre aus Punkt 3. auf eine weitere Kristallart im System  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$  zu schliessen. Im Falle, dass die oben erwähnte Umwandlung eingetreten wäre, käme für die Deutung des Diagramms der erstarrten 82 %- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung vor allem das Dihydrat in Frage.

Tabelle I.

Röntgeninterferenzen der Hydrate von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   
(Winkel  $2\vartheta$  für  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung)

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}?$	Erstarrte 82% Lösung
11°24' st	11°06' mst	11°03' st	13°57' stst
16°12' s	14°09' st	14°06' stst, C	16°27' m
17°15' stst	16°36' st	16°36' stst	18°03' st
20°06' st	18°27' m	18°24' m	19°36' st
24°30' st	21°30'—23°42' m	21°30'—23°48' mst	22°57' stst
26°48' s	25°45'—27°24' m	25°30'—27°18' mst	24°00' ss
28°27' st	29°06' mst	29°00' st	25°45' ss
29°57' st	30°45' s	30°45' ms	27°54' st
31°36'—34°36' m	33°15'—34°18' ms	33°15'—34°00' m, C	29°57' ss
36°30' m	36°18'—37°42' m	35°15' s	31°03' mst
38°33' st	39°00'—40°54' m	36°15'—37°30' m	33°33' mst
39°36' s	42°36' m	39°30'—40°54' m, mst	34°42'—36°00' m
41°09' m	44°21' m	42°06' ss	38°21' ms
43°03' s	46°06' ms *)	42°36' mst	39°39' stst
44°18' mst	69°06' s	44°15' m	41°24' mst
47°00' m		46°06' m	42°30' mst
59°30' s		? 57°57' ss	43°30' s
60°24' s		? 59°42' ss	44°09' s
66°30' s		69°09' s	45°48' s
69°30' ss			47°00' st
72°18' s			49°03' ss
			62°24' ms
			65°00' s
			66°30' s
			~ 74°00' ss, b
			77°18' ss
			82°24' ss
			? 86°15' ss

stst = sehr stark, st = stark, mst = mittelstark, m = mittel, ms = mittelschwach, s = schwach, ss = sehr schwach, b = breite Linie, C = Koinzidenz.

\*) Es folgen einige sehr schwache, nicht ausmeßbare Linien.

b) Das binäre System  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_4\text{NO}_3$ .

$\text{NH}_4\text{NO}_3$  kommt in 5 Modifikationen unter normalem Druck und einer Modifikation unter erhöhtem Druck vor<sup>1)</sup>. Das an ge-

<sup>1)</sup> S. B. HENDRICKS, E. POSNJAK and F. C. KRACEK, l. c.

wöhnlichem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  erhaltene Pulverdiagramm entspricht der Modifikation IV, d. h. rhombische Kristallart I mit dem Stabilitätsbereich  $-18^\circ$  bis  $32,3^\circ$  unter normalem Druck, indem es sich einwandfrei mit den Achsen  $a = 5,75 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,45 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,96 \text{ \AA}$  indizieren liess.

Als neue Phase ergab die physikalisch-chemische Untersuchung eine Verbindung  $\text{CaNH}_4(\text{NO}_3)_3$  (Schmelzpunkt ca.  $230^\circ$  unter Zersetzung). Sie wurde in würfeligen Kristallen von 1–3 mm Kantenlänge erhalten (an einzelnen Kristallen Würfelkanten durch ein  $(hk0)$  abgestumpft) und zeigte isotropes Verhalten. Die kubische Symmetrie dieser Verbindung hat sich an Hand eingehender röntgenometrischer Untersuchungen bestätigt. Tabelle II gibt die am Pulver beobachteten Interferenzlinien, die sich auf eine kubische quadratische Form beziehen lassen. Tabelle III enthält die aus Drehkristallaufnahmen um  $[100]$ ,  $[110]$  und  $[111]$  ermittelten Translationsperioden, und Tabelle IV gibt die am Drehdiagramm um  $[100]$  beobachteten Reflexionen wieder. Die Ergebnisse aller Aufnahmen führen auf eine kubische Elementarzelle von einer Würfelkante  $a_w = 11,62_5 \text{ \AA}$ . Aus dem Elementarvolumen  $a_w^3$  und der Dichte 2,07 (beobachtet mit der Eintauch-Methode<sup>8)</sup>) ergibt sich die Zahl der Moleküle  $\text{CaNH}_4(\text{NO}_3)_3$  zu  $z = 8,07$ . Mit  $z = 8$  berechnet man die Dichte  $\rho = 2,05$ . Es sind demnach in der Elementarzelle 8 Ca, 8  $\text{NH}_4$ , 24 N und 72 O unterzubringen. Aus dem in den Drehaufnahmen beobachteten Verhältnis der Translationsperioden  $T_{[100]} : T_{[110]} : T_{[111]} = 1 : \sqrt{2} : \frac{1}{2}\sqrt{3}$  ergibt sich eine Anordnung der Streuzentren in innenzentrierten Würfeln, womit in Einklang steht, dass im Pulverdiagramm und in den Drehdiagrammen bis auf eine Ausnahme (Reflexion  $(210)$ , schwach) alle beobachteten  $(hkl)$  der Bedingung  $h + k + l = 2n$  genügen. Gehört diese Interferenz  $(210)$  wirklich zum Gitter der Verbindung  $\text{CaNH}_4(\text{NO}_3)_3$ , so würde sie besagen, dass die Anordnung nach innenzentrierten Würfeln nur sehr angenähert besteht, der Struktur als Translationsgruppe aber das einfache Würfelgitter  $\Gamma_c$  zugehört. Die Bestimmung des Raumsystems gründet sich zunächst auf eine Laue-Aufnahme mit Strahlenrichtung senkrecht  $(100)$ , die ein Interferenzmuster von der Symmetrie  $C_{2v}$  ergab (Fig. 1, Tafel II) und damit die neue Kristallart der Laue-Gruppe  $T_h$ , also den Kristallklassen  $T_h$  oder  $T$  zuordnet. Die leitende Zone  $(hk0)$  zeigt bis auf  $(210)$  die Auslöschungen:  $(hk0)$  fehlt mit  $h + k = 2n + 1$ , implicite also:  $(h00)$  fehlt mit  $h = 2n + 1$ . Mögliche Raumsysteme sind demnach (wenn zunächst  $(210)$  als nicht vorhanden angenommen, also die grössere Mannig-

<sup>8)</sup> Es wurde der Gewichtsverlust beim Eintauchen in Benzin bestimmt!

Tabelle II. Pulverdiagramm  $\text{CaNH}_4(\text{NO}_3)_3$   
(Cu-K $\alpha$ -Strahlung. Kameradurchmesser 114,4 mm)

$\vartheta$	$Q^2 = \sin^2 \vartheta \cdot 4/\lambda^2$	(hkl)	Intensität
5°22'	0,0148 = 2 · 0,0074	(110)	stst –
7°45'	0,0297 = 4 · 0,0074	(200)	s
8°34'	0,0375 = 5 · 0,0075	(210)	s
9°34'	0,0466 = 6 · 0,0077	(211)	s
12°06'	0,0742 = 10 · 0,0074	(310)	stst
13°12'	0,0880 = 12 · 0,0073	(222)	m
14°20'	0,1035 = 14 · 0,0074	(321)	ms
15°21'	0,1183 = 16 · 0,0074	(400)	stst
16°20'	0,1335 = 18 · 0,0074	(411), (330)	mst
18°05'	0,1627 = 22 · 0,0074	(332)	m
19°00'	0,1789 = 24 · 0,0074	(422)	ms
19°46'	0,1931 = 26 · 0,0074	(510), (431)	st
21°15'	0,2218 = 30 · 0,0074	(521)	m
22°00'	0,2369 = 32 · 0,0074	(440)	s
22°42'	0,2514 = 34 · 0,0074	(530)	st
23°28'	0,2677 = 36 · 0,0074	(600), (442)	m
24°10'	0,2830 = 38 · 0,0074 <sub>s</sub>	(532), (611)	mst
25°28'	0,3121 = 42 · 0,0074	(541)	m
26°45'	0,3420 = 46 · 0,0074	(631)	ms
27°21'	0,3563 = 48 · 0,0074	(444)	ss
28°02'	0,3729 = 50 · 0,0074 <sub>s</sub>	(710), (550), (543)	st
28°37'	0,3872 = 52 · 0,0074	(640)	s
29°12'	0,4018 = 54 · 0,0074	(552), (633)	ms
29°45'	0,4157 = 56 · 0,0074	(642)	s
31°29'	0,4604 = 62 · 0,0074	(651)	ms
32°03'	0,4754 = 64 · 0,0074	(800)	ms
32°40'	0,4918 = 66 · 0,0074	(811)	ms
33°45'	0,5211 = 70 · 0,0074	(653)	ms
34°16'	0,5352 = 72 · 0,0074	(660), (822)	ss
34°50'	0,5508 = 74 · 0,0074	(831), (750)	m
35°57'	0,5819 = 78 · 0,0074 <sub>s</sub>	(752)	s
37°30'	0,6256 = 84 · 0,0074	(842)	ms
37°59'	0,6394 = 86 · 0,0074	(921), (671), (655)	ss
39°06'	0,6715 = 90 · 0,0074 <sub>s</sub>	(930), (851), (754)	ms
40°03'	0,6990 = 94 · 0,0074	(932), (763)	s
41°09'	0,7310 = 100 · 0,0073	(10.00), (860)	m
42°20'	0,7656 = 104 · 0,0074	(10.20)	s
43°15'	0,7926 = 108 · 0,0073	(10.22), (666)	s
44°12'	0,8205 = 110 · 0,0074 <sub>s</sub>	(10.31)	ms
45°45'	0,8662 = 118 · 0,0073 <sub>s</sub>	(10.33), (961)	s
47°10'	0,9080 = 122 · 0,0074 <sub>s</sub>	(11.10)	ms –
48°18'	0,9412 = 126 · 0,0074 <sub>s</sub>	(11.21)	ms –
50°18'	0,9993 = 136 · 0,0074	(10.60), (668)	s
50°52'	1,016 = 138 · 0,0074	(11.41), (875)	ss
51°26'	1,032 = 140 · 0,0074	(10.62)	s
52°24'	1,059 <sub>s</sub> = 144 · 0,0074	(12.00), (884)	s
53°31'	1,091 = 148 · 0,0074	(12.20)	ms –

$$\frac{1}{a_w^2} = 0,0074 \quad a_w = 11,62_s \text{ \AA}$$

Tabelle III. Drehaufnahmen  $\text{CaNH}_4(\text{NO}_3)_3$   
(Fe-K $\alpha$ -Strahlung, Kameradurchmesser 59,0 mm)

Drehachse	[100]	[110]	[111]
1. Schichtlinie	11,7 <sub>2</sub> Å	16,6 Å	10,0 Å
2. „	11,7 <sub>5</sub> Å	16,5 Å	9,9 <sub>5</sub> Å
3. „	11,6 <sub>2</sub> Å	16,4 Å	10,1 Å
4. „	11,6 <sub>4</sub> Å	16,2 Å	—
5. „	—	16,5 Å	—
Mittel	<b>11,6<sub>8</sub> Å</b>	<b>16,4 Å</b>	<b>10,0 Å</b>

$$T_{[100]} : T_{[110]} : T_{[111]} = 1 : 1,40_5 : 0,85_6 = 1 : \sqrt{2} : \frac{1}{2}\sqrt{3}$$

Tabelle IV. Drehaufnahme  $\parallel [100]$ .  $\text{CaNH}_4(\text{NO}_3)_3$   
(Fe-K-Strahlung, Kameradurchmesser 59,0 mm)

Beobachtete Reflexionen:

(hk0)	(hk 1)	(hk 2)	(hk 3)
(110)	(101)	(222)	(103)
(200)	(301)	(312)	(123)
(210)?	(411)	(332)	(303)
(310)	(501)	(422)	(413)
(400)	(521)	(512)	(523)
(330)	(611)	(532)	(543)
(510)	(541)	(822)	(633)
(530)	(631)	(842)	(653)
(600)	(701)	(912)	(813)
(710)	(721)	(10.0.2)	(923), (763)
(640)	(651)	(952)	(853)
(800)	(811)	(11.1.2)	(943)
(750)	(831)		(10.1.3)
(910)	(901)		(10.3.3)
(930)	(921)		
(10.00), (860)	(851)		
(950)	(941)		
(10.4.0)	(10.1.1)		
(11.1.0)	(10.3.1)		
(970)	(871)		
(10.6.0)	(961)		
	(11.0.1)		
	(11.2.1)		

Extrapolierter Wert für  $\frac{1}{a_w^2}$ : Aequator 0,0074

1. Schichtlinie 0,0074<sub>6</sub>
2. Schichtlinie 0,0074<sub>5</sub>
3. Schichtlinie 0,0074

faltigkeit an in Frage kommenden Raumgruppen betrachtet wird):  $T^1$ -P 23,  $T^3$ -I 23,  $T^4$ -P 2<sub>1</sub>3,  $T^5$ -I 2<sub>1</sub>3 und  $T_h^1$ -P m3,  $T_h^2$ -P n3,  $T_h^5$ -I m3. Wenn (210) wirklich vorhanden ist, so bleiben als mögliche Raumgruppen von den genannten nur  $T^1$ ,  $T^4$  und  $T_h^1$ . Die idealisierte Atom-



anordnung in der Verbindung  $\text{CaNH}_4(\text{NO}_3)_3$  dürfte sich von einer Perowskitstruktur mit verdoppelter Würfelkante ableiten lassen, wenn darin die Ti durch Ca, die Ca durch  $\text{NH}_4$  und die O durch Radikale  $\text{NO}_3$  ersetzt werden. Die Ca-Atome sowie die Schwerpunkte der Radikale  $\text{NH}_4$  und  $\text{NO}_3$  würden dann Würfelgitter von der Kante 5,8 Å bilden, so dass in diesem Idealfall der Abstand  $\text{Ca}-(\text{NO}_3)$  ca. 2,9 Å und der Abstand  $(\text{NH}_4)\text{—}(\text{NO}_3)$  ca. 4,1 Å betragen müsste, was mit den bisherigen Erfahrungen nicht in Widerspruch steht. Die Symmetrierniedrigung würde dann in erster Linie auf den Einbau und die gegenseitige Stellung der  $\text{NO}_3$ -Gruppen zueinander zurückgehen. Die auffallend grosse Intensität der Reflexion (400) stützt diese Vermutung, die im einzelnen durch eine nähere Betrachtung der Intensitäten überhaupt zu begründen sein wird.

Die Beobachtung einer kubischen Kristallart von der Zusammensetzung  $\text{CaNH}_4(\text{NO}_3)_3$  bedeutet an und für sich noch nicht den Beweis, dass eine selbständige Verbindung im Sinne eines Doppelsalzes  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$  existiert, sondern es sind zunächst alle folgenden Möglichkeiten in Betracht zu ziehen:

a) Es könnte sich um Mischkristalle  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  handeln, analog solchen zwischen  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CaF}_2$  und  $\text{YF}_3$ , etc. Dann aber müsste die gefundene Gitterkonstante in relativ enger Beziehung stehen zu jener von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  oder von kubischem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $a_w = 4,40$  Å), was nicht der Fall ist, so dass diese Erklärungsweise ausscheidet.

b) Es könnte sich um eine gesetzmässige Verwachsung der beiden kubischen Kristallarten  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  handeln. Dies müsste sich im Interferenzbild in einer Überlagerung der Diagramme der beiden miteinander verwachsenen Komponenten kund tun, was ebenfalls den Beobachtungen widerspricht.

c) Es liegt eine neue Verbindung mit selbständigem System von Röntgeninterferenzen vor. Diese Alternative steht mit dem röntgenographischen Befund somit allein in Übereinstimmung, und es kann daher die neue Verbindung  $\text{CaNH}_4(\text{NO}_3)_3$  als gesichert gelten.

#### c) Neue Kristallarten aus dem ternären System $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_4\text{NO}_3\text{—H}_2\text{O}$

Die physikalisch-chemische Aufnahme des Zustandsdiagrammes in genannten System hat auf zwei weitere neue Kristallarten geführt, nämlich die beiden Doppelsalze:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $5 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ . Durch Kennzeichnung ihrer kri-



stallographischen Eigenschaften sollte auch hier die Selbständigkeit der genannten Phasen erwiesen werden.

1.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , zerfliesslich, Schmelzpunkt bei  $42^\circ$ , lag in gut ausgebildeten Einkristallen vor (Tafel I, Fig. 5), die den Habitus rechteckiger Tafeln aufwiesen. Ein Prisma parallel der Längserstreckung und ein solches parallel der Querrichtung sind unzweifelhaft festzustellen, während die Anwesenheit eines Pinakoids

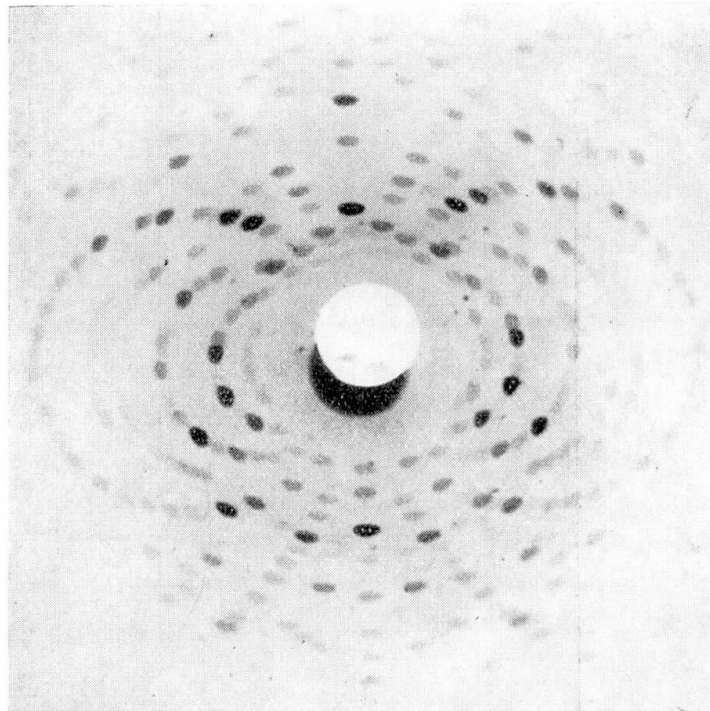


Fig. 1.

Laue-Aufnahme an  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , senkrecht (001).  
Unter Paraffin,  $\text{W}_i$ -Strahlung.

als Abstumpfung des quer verlaufenen Prismas fraglich blieb. Um die Symmetrie dieser Kristallart zu bestimmen wurden Laue-Aufnahmen senkrecht zur Tafelebene angefertigt (siehe Fig. 1), wobei nur eine Spiegelebene parallel zur kürzern Kante erkennbar war. Gerade Auslöschung der Tafel steht damit in Einklang. Die Pulverinterferenzen dieser Kristallart sind in Tabelle V zusammengestellt, und ihre Diskussion zeigt, dass es sich um ein selbständiges System von Interferenzen handelt, das sich nicht durch Superposition von Diagrammen der binären Verbindungen, wie etwa  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  erklären lässt. An der Selbständigkeit der Verbindung  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  kann daher kein Zweifel bestehen; sie kristallisiert monoklin, und die beobachteten Formen erhalten

bei einfachster Aufstellung die Symbole  $c\{001\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $q\{011\}$  und  $?b\{010\}$ . Die Elementarzelle liess sich nicht vollständig ermitteln, da der hygroskopische Charakter der Verbindung mehrstündige Aufnahmen unter Anwendung goniometrischer Verfahren nicht erlaubte. Drehkristallaufnahmen um die Richtung  $[010]$  ergaben eine Translationsperiode  $T_{[010]} = 6,8 \text{ \AA}$ , um die Richtung  $[100]$  eine solche von  $T_{[100]} = 15,9_5 \text{ \AA}$ . Diese letztere steht in auffallender Nähe zur  $c$ -Periode im zweiten Doppelsalz des ternären Systems.

Tabelle V. Pulverdiagramm  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .  
( $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung, Kameradurchmesser 114,4 mm).

Beobachtete Interferenzen ( $2\vartheta$ ):

14°00' st	35°36' mst
15°45' m	38°06' mst
17°15' st, breit	39°36' mst
19°15' st	40°24' mst
20°42' ms	41°24' ms
22°30' m	42°36' ms
26°51' m	44°18' m
28°39' st	45°27' m
30°03' ms	47°00' s
31°00'—33°00' m	48°45' ms

(nach aussen folgen noch einige sehr undeutliche Linien).

2.  $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; weniger zerfliesslich als die vorige Substanz, mit einem Schmelzpunkt bei  $102^\circ$ , in Einkristallen von mehreren mm Kantenlänge vorhanden (siehe Fig. 6, Tafel I). Bereits makroskopisch liess sich hexagonale Symmetrie vermuten, indem eine hexagonale Bipyramide als dominierende Form, ab und zu mit untergeordneter Basis und hexagonalem Prisma gleicher Stellung, leicht erkennbar war. Die Gleichmässigkeit der Flächenbeschaffenheit und auch das gleichartige Verhalten der verschiedenen Bipyramidenflächen beim Zerfliessen scheint diese Zusammenfassung der Flächen zu Formen zu stützen. Um die hexagonale Symmetrie sicherzustellen und gleichzeitig womöglich die Symmetrie dieser Kristallart weiter einzuengen, wurden Laue-Aufnahmen an Schlifren parallel zur Basis mit Strahlenrichtung senkrecht (0001) hergestellt. Die hierbei erhaltenen Interferenzmuster (Fig. 2, Tafel II) zeigen die Symmetrie  $C_6$ , ordnen diese Kristalle also der Laue-Gruppe  $C_{6h}$  (d. h. den Kristallklassen  $C_{6h}$ ,  $C_6$ ,  $C_{3h}$ ) zu, wobei wegen der oben erwähnten morphologischen Beobachtungen die Klasse  $C_{6h}$  als die wahrscheinliche Kristallklasse des Doppelsalzes  $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  gelten darf. Optische Untersuchung

von Schliffen parallel (0001) liess teils Einachsigkeit feststellen, zeigte aber zum Teil auch die für Doppelsalze charakteristischen Sektorenteilungen mit nur partieller Auslöschung bei gekreuzten Nicols. Mit der c-Achse, der Aequatorkante der Bipyramide und mit der Normalen zur letztern Richtung als Drehachsen wurden Drehaufnahmen hergestellt, deren Vermessung die Resultate der Tabelle VI ergab. Alle Aufnahmen zeigen einen starken Intensitätsabfall nach aussen, der auffallenderweise sehr unvermittelt einsetzt<sup>9)</sup>. Um die a-Periode genauer zu ermitteln wurde der Aequator

Tabelle VI. Drehaufnahmen an  $5 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .  
(Fe  $K_\alpha$ -Strahlung, Kameradurchmesser 59,0 mm)

Drehachse	[0001]	parallel zur Aequatorkante	senkrecht
1. Schichtlinie	16,1 Å	11,4 <sub>8</sub> Å	—
2. „	15,9 Å	11,5 <sub>5</sub> Å	19,4 Å
3. „	16,0 Å	11,4 <sub>8</sub> Å	19,8 Å
4. „	16,1 Å	—	—
5. „	16,0 Å	—	19,5 Å
Mittel	16,0 Å	11,5 Å	19,6 Å

Die Translationsperioden, die in der Ebene (0001) gemessen wurden, stehen zueinander im Verhältnis 1 : 1,70, d. h. 1 :  $\sqrt{3}$ . Die einfach primitive Zelle wird also mit Achsen  $a_1, a_2$  erhalten, welche den Aequatorkanten der Bipyramide parallel gehen. Diese ist somit bezogen auf das strukturelle Achsenkreuz als eine Form 1. Stellung aufzufassen.

der Drehaufnahme um [0001] indiziert und die zugehörige einparametrische quadratische Form auf  $\vartheta = 90^\circ$  extrapoliert. Damit wurden für diese Kristallart die folgenden Gitterkonstanten bestimmt

$$a = 11,4_3 \text{ Å}, c = 16,0 \text{ Å}; c/a = 1,40.$$

Tabelle VII enthält die an dieser Phase beobachteten Interferenzen im Pulverdiagramm, die sich mit diesen Konstanten durchgehend indizieren liessen, wobei aber bereits bei kleinen Beugungswinkeln zahlreiche Mehrdeutigkeiten auftreten. Aus diesem Grunde gelingt es auch nicht, aus dieser korrigierten Pulveraufnahme eine genauere Bestimmung der Gitterkonstanten zu erreichen, als es mittels der

<sup>9)</sup> Der Intensitätsabfall der Interferenzen mit wachsenden Beugungswinkeln zeigt häufig diese Besonderheit, dass bis zu bestimmten Winkeln normale Intensitäten beobachtet werden, jenseits derselben jedoch nur noch schwache Reflexe auftreten. Besonders bekannt ist die Erscheinung z. B. bei der kubischen Modifikation von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tritt aber, wie festgestellt wurde, auch bei zahlreichen andern Kristallarten auf. Eine Erklärung ist für diesen sprunghaften Abfall der Intensitäten m. W. noch nicht gegeben worden.

Tabelle VII. Pulverdiagramm  $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .  
(Korrigiert mit  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ <sup>10)</sup>; Cu-K $\alpha$ -Strahlung. Kameradurchmesser 114,4 mm).

$\vartheta_0$	$4/\lambda^2 \cdot \sin^2 \vartheta$	(hkl)	Intensität	
5°16'	0,0142 = 0,0101 + 0,0041	(101)	st	
6°57'	0,0248 = 0,0099 + 4 · 0,0037 <sub>5</sub>	(102)	m	
8°14'	0,0346 = 3 · 0,0102 + 0,0040	(111)	m	
		9 · 0,0040 <sub>5</sub>		(003)
9°28'	0,0457 = 3 · 0,0100 + 4 · 0,0039	(112)	stst	
		0,0100 + 9 · 0,0040		(103)
11°52'	0,0714 = 7 · 0,0102	(210)	st	
		0,0100 + 16 · 0,0038		(104)
14°15'	0,1023 = 4 · 0,0100 + 16 · 0,0039	(204)	st	
		25 · 0,0041		(005)
15°52'	0,1272 = 12 · 0,0102 + 0,0041	(221)	m	
		9 · 0,0101 + 9 · 0,0040		(303)
		3 · 0,0100 + 25 · 0,0039		(115)
16°33'	0,1370 = 13 · 0,0102 + 0,0041	(311)	ms	
		12 · 0,0101 + 4 · 0,0040		(222)
		4 · 0,0100 + 25 · 0,0039		(205)
17°25'	0,1512 = 9 · 0,0099 + 16 · 0,0039	(304)	m	
		0,0100 + 36 · 0,0039		(106)
18°22'	0,1676 = 16 · 0,0102 + 0,0040	(401)	m	
		13 · 0,0101 + 9 · 0,0040		(313)
		7 · 0,0099 + 16 · 0,0039		(214)
20°00'	0,1975 = 19 · 0,0102 + 0,0040	(321)	st	
		16 · 0,0101 + 9 · 0,0040		(403)
		13 · 0,0101 + 16 · 0,0041		(314)
		49 · 0,0040 <sub>5</sub>		(007)
21°00'	0,2168 = 21 · 0,0101 + 0,0040	(411)	s	
		12 · 0,0099 + 25 · 0,0039		(225)
		7 · 0,0101 + 36 · 0,0041		(216)
21°40'	0,2302 = 21 · 0,0101 + 4 · 0,0041	(412)	st	
		19 · 0,0101 <sub>5</sub> + 9 · 0,0041		(323)
		13 · 0,0100 + 25 · 0,0040		(315)
		9 · 0,0100 + 36 · 0,0039		(306)
22°54'	0,2556 = 25 · 0,0100 <sub>5</sub> + 0,0040	(501)	ms	
		19 · 0,0100 <sub>5</sub> + 16 · 0,0040 <sub>5</sub>		(324)
		16 · 0,0099 + 25 · 0,0039		(405)
		64 · 0,0040		(008)
24°35'	0,2922 = 28 · 0,0099 + 0,0040	(421)	m	
		27 · 0,0102 + 4 · 0,0041		(332)
		25 · 0,0102 + 9 · 0,0040		(503)

<sup>10)</sup> Gemische dieses Doppelsalzes mit  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  wurden mehrfach zum Zwecke der Reinheitsprüfung gewisser technischer Produkte untersucht. Nach Revision der Gitterkonstanten des  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  konnte dieses als Eichsubstanz verwendet werden.

Weitere Linien, deren Indizierung wegen wachsender Mehrdeutigkeit unterbleiben soll, folgen nach aussen, mit  $\vartheta_0$ -Werten:

25°55'  
 28°18'  
 29°05'  
 33°12'  
 36°09'  
 36°48'  
 42°07'.

Drehaufnahmen möglich war. Der Vergleich mit den Röntgenogrammen aller übrigen Kristallarten im betrachteten System führt auch hier zum Resultat, dass keine Superpositionen von Diagrammen anderer Kristallarten erlauben, das an dieser Verbindung gefundene System von Interferenzen zu erklären. Die kristallographischen Eigenschaften, welche der Phase mit  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 5:1:10$  zukommen, beweisen zweifellos deren Individualität als selbständige und einheitliche Verbindung.

Mit den oben angeführten Gitterkonstanten und der beobachteten Dichte  $\rho = 1,99$  berechnet sich die Zahl der Moleküle  $5 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  in der Elementarzelle zu  $z = 2,02$ ; umgekehrt wird mit  $z = 2$  die Dichte  $\rho = 1,97$ . Die hexagonale Modifikation des  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  besitzt die Gitterkonstanten  $a = 5,75 \text{ \AA}$  und  $c = 15,9 \text{ \AA}$ <sup>11)</sup>, zeigt also übereinstimmende c-Achse, aber halb so grosse a-Achse wie die neue Verbindung. Hexagonales  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  enthält in der Zelle 6 Moleküle (also 24 Moleküle  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in der Zelle 2a, c), während das Doppelsalz  $5 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  total 12 Kationen, also die Hälfte von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und 22  $\text{NO}_3$ -Gruppen, aber zusätzlich 20  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle im Elementarparallelepiped fasst. Diese Beziehungen unter den beiden Kristallstrukturen von hexagonalem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und dem neuen Doppelsalz werden der geplanten weiteren Bestimmung der Kristallstruktur dieser Verbindungen nützlich sein; andererseits geht die Existenz von Doppelsalzen eben gerade auf solche metrische Übereinstimmungen zurück. Zunächst darf die hier gemachte Feststellung übereinstimmender Gitterkonstanten als ein weiteres Argument für die hexagonale Modifikation von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  bewertet werden, die sich bis heute nur als Pulver untersuchen liess, so dass deren hexagonaler Charakter, wie HENDRICKS, POSNJAK und KRACEK selber betonen, nicht absolut sichergestellt war.

Eine Bestimmung der Gitterkonstanten wurde ferner an dem äusserlich vollständig analogen K - S a l z durchgeführt mittels Dreh-

<sup>11)</sup> S. B. HENDRICKS, E. POSNJAK and F. C. KRACEK, l. c.

aufnahmen um die entsprechenden Achsen. Die Diagramme am K-Salz sind jenen des  $\text{NH}_4$ -Salzes völlig ähnlich, so dass an der Isomorphie der beiden Verbindungen kein Zweifel bestehen kann. Die gefundenen Gitterkonstanten sind

$$a = 11,2_7 \text{ \AA}, c = 16,0 \text{ \AA}; c/a = 1,42.$$

Mit der beobachteten Dichte  $\rho = 2,03$  folgt hieraus für die Zahl der Moleküle  $5 \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{KNO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$   $z = 1,97$ , während mit  $z = 2$  die Dichte den Wert  $\rho = 2,05$  erhält.

d) Zusammenfassung der kristallographischen Daten an den neuen Kristallarten im System  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--NH}_4\text{NO}_3\text{--H}_2\text{O}$

In Übereinstimmung mit der physikalisch-chemischen Untersuchung im genannten System konnten neben  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  und den verschiedenen Modifikationen von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  sechs selbständige Verbindungen an Hand ihrer Röntgeninterferenzen und anderer kristallographischen Eigenschaften nachgewiesen werden. Die dabei erhaltenen Daten sind in Tabelle VIII zusammengestellt.

Tabelle VIII. Neue Kristallarten im System  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--NH}_4\text{NO}_3\text{--H}_2\text{O}$ .

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	? Monoklin.
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Opt. zweiachsig; monoklin?
$\text{CaNH}_4(\text{NO}_3)_3$	Kubisch, $T_h$ oder T (wahrscheinlich letztere Klasse). $a_w = 11,62_5 \text{ \AA}$ . $z = 8$ . $\rho = 2,07$ (2,05).
$\text{CaNH}_4(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Monoklin. $a = 15,9_5 \text{ \AA}$ , $b = 6,8 \text{ \AA}$ .
$\text{Ca}_5\text{NH}_4(\text{NO}_3)_{11} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Hexagonal, $C_{6h}$ . $a = 11,4_3 \text{ \AA}$ , $c = 16,0 \text{ \AA}$ ; $c/a = 1,40$ . $z = 2$ . $\rho = 1,99$ (1,97).
$\text{Ca}_5\text{K}(\text{NO}_3)_{11} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Hexagonal, $C_{6h}$ . Isomorph mit der vorangehenden Verbindung. $a = 11,2_7 \text{ \AA}$ , $c = 16,0 \text{ \AA}$ ; $c/a = 1,42$ . $z = 2$ . $\rho = 2,03$ (2,05).

**IV. Zur röntgenographischen Analyse von Gemischen verschiedener Kristallarten aus dem System  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--NH}_4\text{NO}_3\text{--H}_2\text{O}$ .**

Die Aufnahme der Pulverinterferenzen der wasserfreien Salze  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , ihrer Hydrate und einer Reihe von Doppelsalzen unter Einhaltung möglichst gleicher experimenteller Aufnahmebedingungen hat zugleich einen Anhaltspunkt über deren Inter-

ferenzvermögen und damit über die Möglichkeit einer röntgenometrischen Analyse von Phasengemischen in diesem System ergeben. Dabei hat sich gezeigt, dass das Interferenzvermögen für die verschiedenen Kristallarten recht verschieden gross ausfällt und dementsprechend auch der Nachweis derselben in Gemischen verschieden leicht erfolgen wird, indem die Nachweisbarkeitsgrenzen für die einzelnen Phasen wesentliche Unterschiede aufweisen. Allgemein hat sich herausgestellt — und diese Feststellung dürfte wohl auch bei andern Systemen mit der Komponente  $H_2O$  zutreffen —, dass sich die anhydrischen Phasen durch ein grosses Interferenzvermögen auszeichnen, also ihre Nachweisbarkeitsgrenzen für die röntgenometrische Analyse günstig liegen, während die hydratisierten Phasen ein ganz wesentlich kleineres Interferenzvermögen, dafür aber eine starke diffuse Streustrahlung aufweisen. Für diese letztern wird der Nachweis in Gemischen aus diesem Grunde nicht leicht erfolgen, indem unter Umständen sehr beträchtliche Gehalte an hydratisierten Phasen notwendig sind, um Interferenzen zu erzeugen, welche eine Registrierung unter den üblichen Bedingungen einer Röntgenaufnahme erlauben. Die hier behandelten Kristallarten lassen sich im Hinblick auf ihre Nachweisbarkeit in Gemischen mittels ihrer Röntgeninterferenzen in folgende Gruppen ordnen:

Leicht nachweisbar:	$Ca(NO_3)_2$ , $NH_4NO_3$ , $CaNH_4(NO_3)_3$
Mittel schwer nachweisbar:	$5 Ca(NO_3)_2 \cdot NH_4NO_3 \cdot 10H_2O$
Schwer nachweisbar:	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , $Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ , $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ , $Ca(NO_3)_2 \cdot NH_4NO_3 \cdot 3H_2O$ .

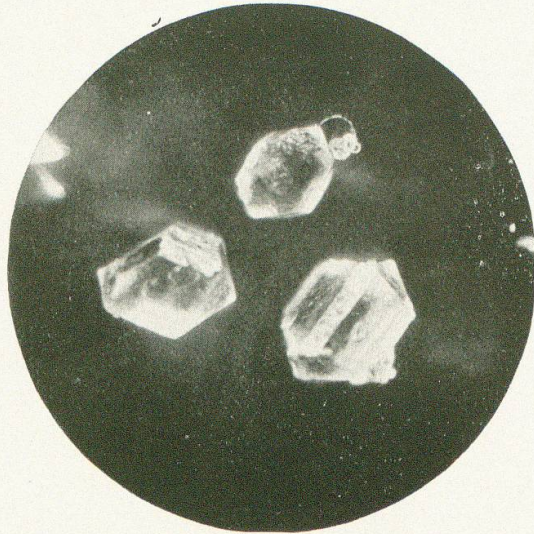
Es ist also für ein Gemisch relativ leicht mit der röntgenometrischen Analyse eine Aussage über die Anwesenheit anhydrischer Phasen zu machen, während die Frage, ob hydratisierte Phasen vorhanden sind, offen bleiben wird, es sei denn, dass dieselben in beträchtlicher oder weit überwiegender Menge vorhanden sind. Eine Unterscheidbarkeit der verschiedenen Kristallarten an Hand ihrer Röntgeninterferenzen, wie sie im ersten Abschnitt als notwendige Bedingung gefordert wurde, besteht für alle Phasen mit Ausnahme des Ca-Dihydrates und -Trihydrates, für welche unter Umständen nahezu übereinstimmende Diagramme zu erwarten sind und daher keine Unterscheidung möglich sein kann. Die praktische Anwendung dieser Grundlagen für die röntgenometrische Analyse von Gemischen im System  $Ca(NO_3)_2-NH_4NO_3-H_2O$  hat die hier ausgesprochenen Mög-



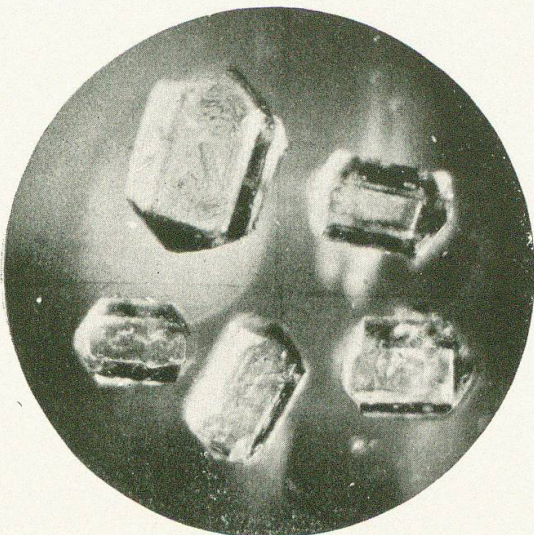
Tafel I



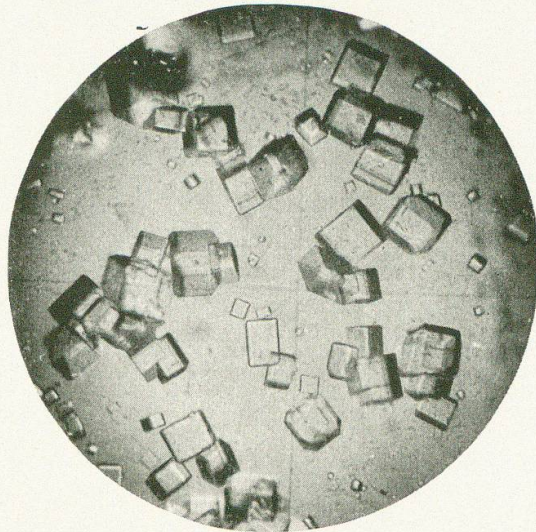
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$



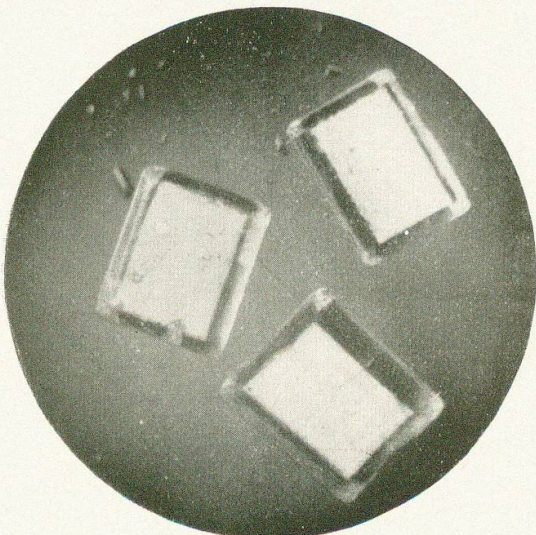
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$



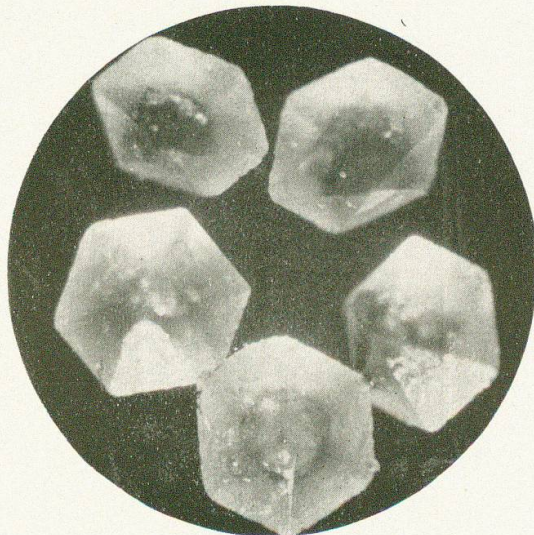
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$



$\text{CaNH}_4(\text{NO}_3)_3$



$\text{CaNH}_4(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$



$\text{Ca}_5\text{NH}_4(\text{NO}_3)_{11} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$



Leere Seite  
Blank page  
Page vide



Tafel II

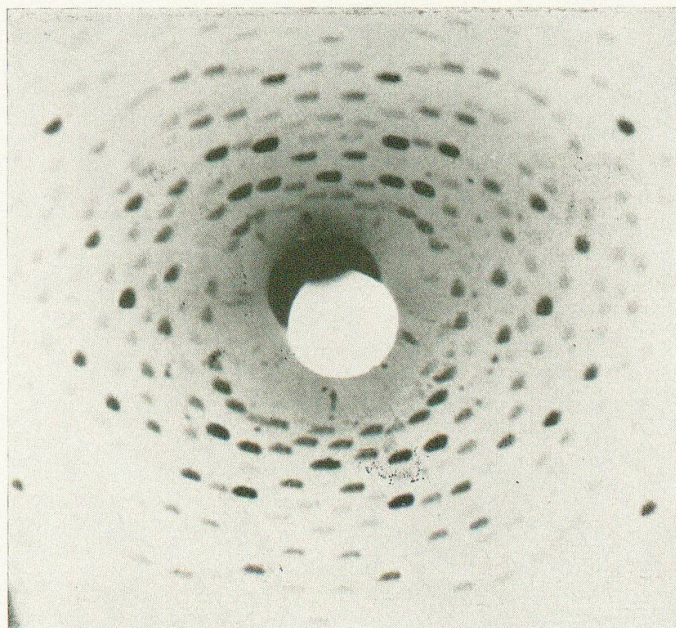


Fig. 1.  
Laue-Aufnahme an  $\text{CaNH}_4(\text{NO}_3)_3$ , senkrecht (100). W-Strahlung.

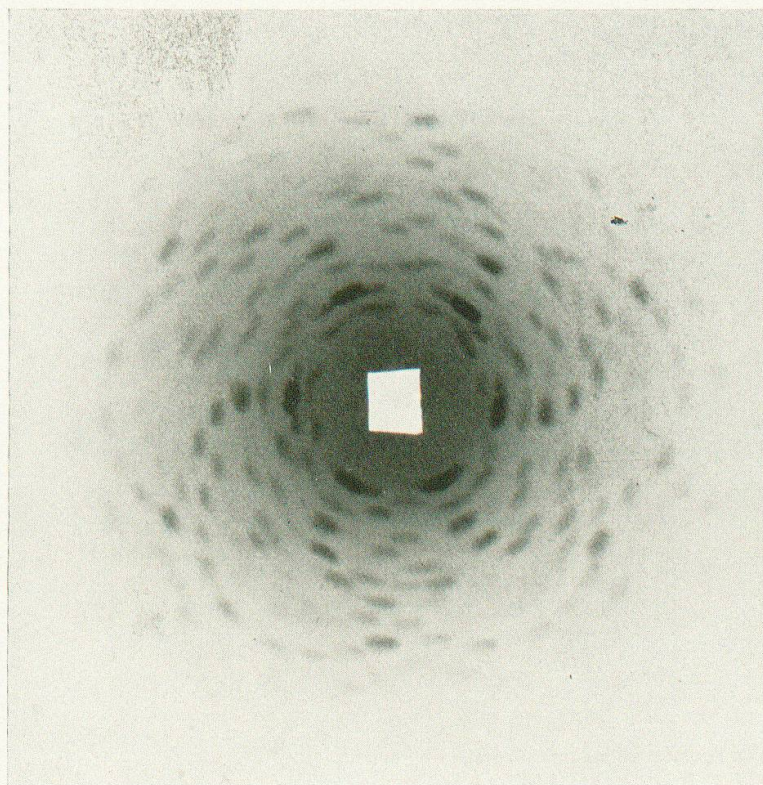


Fig. 2.  
Laue-Aufnahme an  $\text{Ca}_5\text{NH}_4(\text{NO}_3)_{11} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , senkrecht (0001).  
Cu-K-Strahlung + Bremsspektrum (50 KV). Unter Schellack.



Leere Seite  
Blank page  
Page vide

lichkeiten für den Nachweis der verschiedenen Phasen vollständig bestätigen können. Es gelang ohne Schwierigkeiten, die leicht und mittel schwer nachweisbaren Phasen in den Gemischen auf Grund der Röntgenogramme zu finden, während die Interferenzen der hydratisierten Phasen nicht feststellbar waren, obschon die chemische Analyse des Gemisches einen Gehalt an solchen unzweifelhaft notwendig machte. In einer Reihe von technischen Produkten, zum Teil vermischt mit andern als den hier behandelten Kristallarten, war ebenfalls ein positiver Nachweis einzelner der Kristallarten aus dem System  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_4\text{NO}_3\text{—H}_2\text{O}$ , insbesondere der Phase  $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , ohne Zweifel möglich. Es sei jedoch nochmals darauf hingewiesen, dass dieser Nachweis nur aus dem Grunde einwandfrei erfolgen konnte, weil es gelungen war, die Röntgeninterferenzen der betreffenden Kristallarten an der reinen, kristallographisch charakterisierbaren Phase, die einheitlich aus gleichartigen Einkristallen bestand, zu beobachten. Dadurch konnten mit Sicherheit für alle Kristallarten die ihnen zugehörigen Interferenzlinien festgestellt werden, so dass umgekehrt aus dem Nachweis dieser in einem Röntgenogramm auf Anwesenheit der betreffenden Phasen geschlossen werden konnte. Wären einzelne der Kristallarten nur als Komponenten von Gemischen zugänglich gewesen, so wäre der Beweis für die Existenz dieser neuen Kristallarten in einem System mit derart zahlreichen Phasen (deren Zahl vielleicht noch grösser als hier angegeben) unter allen Umständen anfechtbar geblieben. Eine sichere Indizierung der Interferenzen in den Pulverdiagrammen der Gemische muss nämlich für alle hier neu gefundenen Doppelsalze im Hinblick auf die beträchtliche Grösse ihrer Gitterkonstanten als ausgeschlossen gelten. Damit aber scheidet die Möglichkeit eines eindeutigen röntgenographischen Nachweises aller dieser neuen Kristallarten ohne die hier eingeschlagene Synthese von Einkristallen grundsätzlich aus.

Diese Untersuchung ist auf Anregung und in Zusammenarbeit mit dem wissenschaftlichen Laboratorium der „Lonza, Elektrizitätswerke und chemische Fabriken A. G.“, Basel, entstanden, welche uns die von ihr gefundenen Doppelsalze zur Verfügung stellte und die entsprechende physikalisch-chemische Untersuchung durchführte.

Herrn Professor Dr. P. NIGGLI danke ich für das grosse Interesse, das er der Durchführung dieser Untersuchung entgegenbrachte.

Eingegangen: den 15. Februar 1933.