

Betrachtungen zur Polymorphie. I. Die Polymorphie des $K_2Li[AlF_6]$

von HELMUT G. F. WINKLER

Mineralogisches Institut der Universität, Marburg/Lahn, Deutschland

(*Eingegangen am 19. Februar 1953, wiedereingereicht am 27. April 1953*)

$K_2Li[AlF_6]$ shows an enantiotropic transformation at $470 \pm 5^\circ C$. The space group of the low-temperature modification is $R\bar{3}m$ while that of the high-temperature form is $C3m$. The structure of the latter has been determined, that of the former having been given elsewhere. The possible process of the polymorphic transformation is discussed on a dynamic and energetic basis and attention is drawn to one-dimensional disorder in the structure of the high-temperature modification.

Einleitung

Die Erscheinungen der Polymorphie vom kristallstrukturellen Standpunkt zu betrachten scheint mir besonders interessant zu sein, zumal Buerger (1951) neuerdings versucht hat, die polymorphen Transformationen von Kristallstrukturen in einem übersichtlichen Schema zusammenzustellen. Damit ist jedoch noch nicht eine endgültige Lösung des Problems gegeben; es sind vielmehr weitere Einzeluntersuchungen erwünscht, um die Vorstellungen über die polymorphen Strukturänderungen abzurunden und zu ergänzen. Die hier vorliegende Arbeit ist ein Beitrag zu diesem Problem, dem weitere folgen werden.

Die Darstellung von K_2LiAlF_6 -Modifikationen

In einem elektrischen Ofen wurden KF, LiF und AlF_3 im Verhältnis 2:1:1 bis 1,5:1,5:1 bei $900^\circ C$. 45 Minuten aufgeschmolzen. Unterhalb etwa $875^\circ C$. wuchsen in der Schmelze dünnatafelige, klare Kristalle mit hexagonalem Umriss der Zusammensetzung $K_2Li[AlF_6]$, die bei Temperaturen zwischen 820° und $750^\circ C$. eine maximale Grösse erreichten (1 cm. Durchmesser; 0,4 mm. Dicke). Das spezifische Gewicht wurde nach der Schwebemethode zu $D_4^{18} = 2,996 \text{ g.cm.}^{-3}$ bestimmt. $\omega = 1,391$; $\epsilon = 1,390 \pm 0,0005$ im Na-Licht; es liegt also nur eine sehr geringe negative Doppelbrechung von 0,001 vor. Nach zwei Tage langem Tempern bei $470^\circ C$. haben sich etwa 15% der gepulverten Kristalle in eine andere Modifikation umgewandelt; die Umwandlung der aus der Schmelze gewachsenen Kristalle in die Tiefmodifikation ist erst nach fünftägigem Tempern bei $400^\circ C$. vollständig. Beachtenswert ist die Tatsache, dass bei der Umwandlung von der Hoch- in die Tiefmodifikation Einkristalle als perfekte Einkristalle erhalten bleiben, ohne dass Zwillinge oder Agglomerate mehrerer Kriställchen gebildet werden.

Andererseits wurden Kristalle der Tiefmodifikation, die zwar äusserst klein waren, durch langsames Eindampfen einer Lösung von KF, LiF und $Al_2(SO_4)_3$ hergestellt. Durch Tempern konnte diese Tiefmodifikation in die Hochmodifikation übergeführt werden. Nach zweitägigem Tempern bei $470^\circ C$. waren etwa

10% der Kristalle in die Hochmodifikation umgewandelt. Es zeigte sich auch hier, dass bei etwa $470^\circ C$. die Umwandlung begann, gleichgültig ob von der Hoch- oder von der Tiefmodifikation ausgegangen worden war. Es liegt also eine reversible, enantiotrope Modifikationsänderung mit dem Umwandlungspunkt bei $470 \pm 5^\circ C$. vor, die jedoch sehr langsam abläuft. Durch Erhöhung der Temperatur auf $550^\circ C$. sind nach drei Tagen bereits etwa 60% der Kristalle in die Hochmodifikation übergegangen; nach fünftägigem Tempern bei der gleichen Temperatur ist die Umwandlung der Tief- in die Hochmodifikation vollständig. Nachfolgend sind die wichtigsten Ergebnisse der Temperungsversuche zusammengestellt, aus denen ersichtlich ist, dass bei Temperaturen, die etwa $75^\circ C$. unterhalb bzw. oberhalb des Umwandlungspunktes liegen, die vollständige Phasenumwandlung erst nach fünf Tagen erfolgt ist (Tabelle 1). Die sehr langsam erfolgende Umwandlung lässt vermuten, dass eine 'Rekonstruktion' der Kristallstrukturen im Sinne Buergers (1951) vorliegt.

Struktur des Hoch- K_2LiAlF_6

Angewendet wurden Laue-, Drehkristall-, Weissenberg- und Pulvermethode. Für die Einkristallverfahren wurde kristallreflektierte monochromatische Cu $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) verwendet. Die Pulveraufnahmen wurden in einer fokussierenden Kamera ($R = 57,3 \text{ mm.}$) mit Quarzmonochromator, wie sie Dr Jagodzinski im hiesigen Institut konstruiert hat, ausgeführt.

Die in der Schmelze bei $800^\circ C$. relativ schnell gewachsenen Kristalle zeigen auf den monochromatischen Drehaufnahmen eindimensionale Fehlordnung und Überstruktur zum Unterschied von den bei $550^\circ C$. getemperten Kristallen, bei denen alle diffusen Interferenzen und schwachen Zusatzinterferenzen verschwunden sind. Die röntgenographische Untersuchung dieser Kristalle ergab:

Laue-Symmetrie: $\bar{3}m$ - D_{3d} .

$$a_0 = 5,6145 \pm 0,001, c_0 = 13,754 \pm 0,01 \text{ \AA}; \\ c/a = 2,450.$$

Tabelle 1. Umwandlung Hoch- \rightleftharpoons Tief-Modifikation des $K_2Li[AlF_6]$ durch Tempern

Temperatur (°C.)	Zeit	Ausgegangen wurde von der Hochmodifikation (aus der Schmelze bei 800° C.)	Ausgegangen wurde von der Tiefmodifikation (aus der Lösung)
450	5 Tage	nur Tiefmodifikation	nur Tiefmodifikation
450	2 Tage	etwa 65 % Hochmodifikation 35 % Tiefmodifikation	—
470	2 Tage	etwa 85 % Hochmodifikation 15 % Tiefmodifikation	etwa 90 % Tiefmodifikation 10 % Hochmodifikation
500	3 Tage	nur Hochmodifikation	—
550	{ 3 Tage 5 Tage	nur Hochmodifikation	etwa 40 % Tiefmodifikation 60 % Hochmodifikation nur Hochmodifikation
700	30 Stunden	—	nur Hochmodifikation

Zellinhalt: $3K_2LiAlF_6$.Raumgruppe: $C3m-C_{3v}^1$.

Röntgenographisch bestimmtes spezifisches Gewicht $D_x = 2,998 \text{ g.cm.}^{-3}$, was sehr gut mit der experimentell bestimmten Dichte von $2,996 \text{ g.cm.}^{-3}$ übereinstimmt.

Da keine systematischen Auslösungen zu beobachten sind, kämen die Raumgruppen: $C\bar{3}m-D_{3d}(1)$; $C\bar{3}m-D_{3d}(3)$; $C312-D_3(1)$; $C32-D_3(2)$; $C31m-C_{3v}(2)$ und $C3m-C_{3v}(1)$ in Frage.

Die Gitterkonstanten stimmen fast überein mit denen der Tiefmodifikation ($a_0 = 5,574$, $c_0 = 13,648 \text{ \AA}$; $c/a = 2,449$), so dass ein Aufbau der Struktur aus $[K_2AlF_6]^{1-}$ -Doppelkugellagen wie beim Tief- K_2LiAlF_6 (Winkler 1952) offensichtlich ist. Unter 'Doppelkugellagen' wird die in Fig. 1 gezeigte Anordnung verstanden, die sich aus AlF_6 -Koordinationsoktaedern, welche mit einer Fläche in der Basis liegen, derart zusammensetzt, dass in den entstehenden Hohlräumen das Kalium sitzen kann. Die Wirkungssphären der F-Ionen eines AlF_6 -Oktaeders stoßen mit denjenigen der F-Ionen eines in der Ebene benachbarten AlF_6 -Oktaeders nicht ganz zusammen; es bleibt ein kleiner Abstand von $0,25 \text{ \AA}$ zwischen ihnen; dadurch passt das Kalium-Ion in den Hohlraum. Denn, da ein K-Ion — wie bei Tief- $K_2Li[AlF_6]$ — von 12 F umgeben ist, ist dessen Wirkungsradius um c. 12% grösser als der des oktaedrisch umgebenen F-Ions. Auf diese Weise bilden 3 F und 1 K eine fast dichtest gepackte Kugellage; zwei solche in genau dichtester Weise übereinander liegende Kugellagen bilden eine 'Doppelkugellage' zwischen denen Al in oktaedrischen Lücken sitzt. Drei solche $[K_2AlF_6]^{1-}$ -Doppelkugellagen, elektrostatisch verbunden durch jeweils 1 Li-Ion, bauen die Struktur des Hoch- $K_2Li[AlF_6]$ auf. Die Symmetrie eines dieser Strukturelemente ist $C3m$. Bei der Tief-Modifikation sind sie um jeweils $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}$ verschoben, so dass sich die rhomboedrische Raumgruppe $R\bar{3}m$ ergab. Bei der Hochmodifikation ist die Anordnung der Doppelkugellagen nicht mehr rhomboedrisch. Die Anordnung kann auch nicht der Raumgruppe $C\bar{3}m$ entsprechen, weil dann die c_0 -Identität nur ein Drittel der beobachteten sein würde. Man kann aber $[K_2AlF_6]^{1-}$

Doppelkugellagen, welche die Symmetrie $C\bar{3}m$ besitzen, unter Beachtung der möglichen Positionen für die Li-Ionen so übereinander legen, dass die beobachtete c_0 -Periode entsteht, und dass die 'wahrscheinliche' Raumgruppe $C3m-C_{3v}(1)$ erfüllt ist. Kristallographische Überlegungen führen zum Ausschluss aller auf Grund der beobachteten Interferenzen ausserdem noch möglichen Raumgruppen.

Folgende Punktlagen dreier durch Li elektrostatisch verbundener $[K_2AlF_6]^{1-}$ -Doppelkugellagen gehorchen der Symmetrie der Raumgruppe $C3m-C_{3v}(1)$:

1. Doppelkugellage	3 F in: $x, \bar{x}, \bar{z}; x, 2x, \bar{z}; 2\bar{x}, \bar{x}, \bar{z}$.
	1 K in: $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z}$.
	1 Al in: $0, 0, 0$.
	3 F in: $\bar{x}, x, z; \bar{x}, 2\bar{x}, z; 2x, x, z$.
	1 K in: $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$.
2. Doppelkugellage	1 Li in: $0, 0, \frac{1}{6}$.
	3 F in: $\frac{1}{3}-x, \frac{2}{3}+x, \frac{1}{3}-z; \frac{1}{3}-x, \frac{2}{3}-2x, \frac{1}{3}-z; \frac{1}{3}+2x, \frac{2}{3}+x, \frac{1}{3}-z$.
	1 K in: $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}-z$.
	1 Al in: $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}$.
	3 F in: $\frac{1}{3}+x, \frac{2}{3}-x, \frac{1}{3}+z; \frac{1}{3}+x, \frac{2}{3}+2x, \frac{1}{3}+z; \frac{1}{3}-2x, \frac{2}{3}-x, \frac{1}{3}+z$.
	1 K in: $0, 0, \frac{1}{3}+z$.
	1 Li in: $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$.
3. Doppelkugellage	3 F in: $\frac{2}{3}+x, \frac{1}{3}-x, \frac{2}{3}-z; \frac{2}{3}+x, \frac{1}{3}+2x, \frac{2}{3}-z; \frac{2}{3}-2x, \frac{1}{3}-x, \frac{2}{3}-z$.
	1 K in: $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}-z$.
	1 Al in: $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}$.
	3 F in: $\frac{2}{3}-x, \frac{1}{3}+x, \frac{2}{3}+z; \frac{2}{3}-x, \frac{1}{3}-2x, \frac{2}{3}+z; \frac{2}{3}+2x, \frac{1}{3}+x, \frac{2}{3}+z$.
	1 K in: $0, 0, \frac{2}{3}+z$.
	1 Li in: $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{5}{6}$.

$$x = 0,158 \pm 0,02, z = 0,080 \pm 0,01 .$$

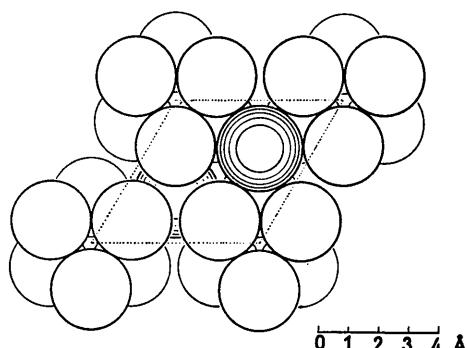


Fig. 1. 'Doppelkugellage' der Zusammensetzung $[K_2AlF_6]^{1-}$. Projektionsebene $\perp c$ -Achse. Einfacher Kreis = F^- -Ionen; fünffacher Kreis = K^+ -Ionen. Al sind nicht gezeichnet; sie sitzen in den Schwerpunkten der auf einer Dreiecksfläche liegenden Oktaeder.

Die berechneten Intensitäten sind zunächst mit den auf Weissenberg- und Drehaufnahmen beobachteten Intensitäten verglichen worden, wobei sich als günstigste Parameter $x = 0,158 \pm 0,02$ und $z = 0,080 \pm 0,01$ herausstellten. In der Tabelle 2 der Daten einer Pulveraufnahme sind die Intensitäten durch Umrechnen der Pikhöhen des photometrierten Filmes mittels Schwärzungsstufen auf Intensitäten und Multiplikation mit der Halbwertsbreite ermittelt worden. Die Übereinstimmung der beobachteten mit den theoretisch berechneten Intensitäten ist sehr befriedigend. In der Struktur hat Al die Koordinationszahl VI, Li ebenfalls die Koordinationszahl VI, K ist von 12 F umgeben und jedes F von 4 K, 1 Al und 1 Li. Die elektrostatische Valenzregel ist also erfüllt. Aus den Parametern berechnet sich der Al-F-Abstand zu 1,89 Å. Das AlF_6 -Koordinationsoktaeder ist in Richtung einer Triglyphe, die der kristallographischen c-Achse des Kristalls parallel verläuft, sehr wenig gestreckt; denn die sechs parallel der Basis liegenden Kanten haben eine Länge von 2,66 Å, während die restlichen sechs Kanten eine Länge von 2,70 Å haben. Gegenüber der Tiefmodifikation sind diese Abmessungen nur um 1 % grösser.

Die fehlgeordnete Hoch-Modifikation

Die vorstehend mitgeteilte Struktur gilt für in der Schmelze gewachsene Kristalle, welche tagelang bei 550° C. (also 70° C. oberhalb des Umwandlungspunktes) getempert worden waren. Vergleicht man die streng monochromatischen Dreh- und Weissenberg-aufnahmen von getemperten und ungetemperten Kristallen, dann sind hinsichtlich der Intensitäten gewisse Unterschiede zu erkennen. Im Einzelnen ist bei den ungetemperten, in der Schmelze recht schnell gewachsenen Kristallen im Vergleich mit den bei 550° C. getemperten festzustellen:

(a) Eine geringe, aber deutlich diffuse Schwärzung auf dem $10 \times l$ und dem $20 \times l$ -Gitterstab (Schichtlinien 2. Art auf Drehaufnahmen um die c-Achse). Bei verschiedenen Kristallen des gleichen Kristallisats treten

ausserdem insofern noch Unterschiede auf, als entweder der eine oder der andere Gitterstab stärker diffus geschwärzt ist. Innerhalb dieser diffusen Schwärzung treten schwache diffuse $10 \times l$ und $20 \times l$ Interferenzen auf, die zwischen den Schichtlinien liegen und auf die Annäherung einer Struktur mit doppelt so grosser c-Periode hinweisen. Bei den tagelang getemperten Kristallen ist die diffuse Schwärzung auf den Gitterstäben zwar noch nicht völlig verschwunden, aber wesentlich geringer geworden; die nur mit doppelter c-Periode indizierbaren Interferenzen sind verschwunden.

(b) Die $00 \times l$ -Interferenzen sind bei getemperten und ungetemperten Kristallen stets scharf, aber auf den Einkristallaufnahmen der ungetemperten Kristalle sind bisweilen zusätzlich schwache $00 \times l$ -Interferenzen vorhanden, die für eine Verdoppelung der c-Periode sprechen.

Diese Beobachtungen sind nach den Untersuchungen von Jagodzinski & Laves (1948) und Jagodzinski (1949a, b, c, 1951) der Ausdruck für eindimensionale Lagenehlordnungen in den Kristallen des ungetemperten Hoch- $K_2Li[AlF_6]$. Sie sind zwar bei weitem nicht so stark ausgeprägt, wie z. B. bei Wurtzit (Müller, 1952), aber sie sind deutlich erkennbar.

Durch diese Art der Fehlordnung dürften auch geringe Intensitätsunterschiede bedingt sein. Im Vergleich mit den getemperten, nahezu fehlordnungsfreien Kristallen beobachtet man bei den fehlgeordneten, ungetemperten Kristallen eine sehr geringe Intensitätszunahme bei 10×1 , 10×2 , 11×3 , 00×6 und bei 10×6 , 30×2 , 00×4 , 00×7 , 00×8 und 00×13 , welche jetzt erst erkennbar sind. Die Interferenzen 10×3 und 12×7 haben dagegen bei den fehlgeordneten Kristallen eine etwas geringere Intensität. Deshalb zeigen auch die Pulverdiagramme gewisse geringe Intensitätsunterschiede, welche sich so auswirken, dass z.B. die Linie bei $2\theta = 39,27^\circ$ bei den ungetemperten Kristallen stärker ist als die Linie $2\theta = 31,85^\circ$. Bei den ungetemperten Kristallen ist also die Interferenz $00 \times 6 + 20 \times 1$ bei $2\theta = 39,27^\circ$ die stärkste Linie und nicht die Linie bei $2\theta = 31,85^\circ$.

Die Tatsache, dass bei einer Struktur, welche sich aus isolierten, nicht miteinander verknüpften Koordinationspolyedern aufbaut, eindimensionale Lagenehlordnungen auftreten können, dürfte im Hinblick auf die bekannten Studien über eindimensionale Fehlordnung an Graphit, Karborund, Wurtzit usw. von Interesse sein. Das Auftreten dieser Art von Fehlordnung dürfte beim $K_2Li[AlF_6]$ nur wegen der Ausbildung der vorher beschriebenen Doppelkugellagen in der Struktur möglich sein. Man sollte daher auch erwarten, dass bei Strukturen, welche mit $K_2Li[AlF_6]$ homöotyp sind (vergl. Winkler, 1952, S. 304–306), die Möglichkeit des Auftretens eindimensional fehlgeordneter Strukturen bestünde.

Im Folgenden wird von der Fehlordnung abgesehen und die fast völlig geordnete Struktur des Hoch- $K_2Li[AlF_6]$ weiter betrachtet werden.

Tabelle 2. Hoch-K₂Li[AlF₆]

Fünf Tage bei 550° C. getempert; kristallreflektierte Cu K α_1 -Strahlung, $\lambda = 1,5404 \text{ \AA}$; $a_0 = 5,6145 \pm 0,001$, $c_0 = 13,754 \pm 0,01 \text{ \AA}$

$2\theta_{\text{beob.}}$	$2\theta_{\text{berechn.}}$	$hk \times l$	Intensität beob.	Intensität berechn.	
				bezogen auf 100	$hk \times l$
—	6,42	00×1	—	0	0,0
—	12,86	00×2	—	0	0,0
—	18,23	10×0	—	1	8,3
19,33	{ 19,34 19,35 }	{ 00×3 10×1 }	25	13	{ 51,5 7,8 6,0 }
22,35	22,35	10×2	11	5	6,0 20,7
—	25,89	00×4	—	0	0,0
26,72	26,72	10×3	17	16	42,3 41,8
31,84	{ 31,85 }	{ 10×4 11×0 }	100	100	{ 31,4 202,0 }
—	32,53	00×5	—	0	0,0
—	32,54	11×1	—	0	0,0
—	34,48	11×2	—	0	0,0
—	36,94	20×0	—	0	0,0
37,54	37,54	{ 10×5 11×3 20×1 }	23	26	{ 20,5 27,6 24,7 48,8 }
39,27	39,27	{ 00×6 20×2 }	92	92	{ 187,0 171,6 113,0 }
—	41,49	11×4	—	0	0,0
42,02	42,02	20×3	74	82	209,0 212,0
—	43,64	10×6	—	0	0,2 0,1
45,64	45,65	20×4	82	64	181,0 145,5
—	46,16	{ 00×7 11×5 }	—	0	{ 0,0 0,1 0,2 }
—	49,56	21×0	—	0	
50,02	50,03	{ 10×7 20×5 21×1 }	20	21	{ 2,3 41,8 0,3 50,6 0,1 }
—	51,42	{ 11×6 21×2 }	—	0	{ 1,8 0,0 2,3 }
—	53,23	00×8	—	0	0,0
53,68	53,68	21×3	3	3	10,0 6,3
—	55,01	20×6	—	0	1,2 1,2
56,74	{ 56,74 56,75 }	{ 10×8 21×4 30×0 }	—	19	{ 15,4 5,6 38,25 4,7 35,9 }
—	57,18	11×7	—	0	0,0
—	57,19	30×1	—	0	0,4 0,3
—	58,45	30×2	—	0	0,8 1,0
60,52	{ 60,53 60,54 }	{ 00×9 20×7 21×5 30×3 }	18	18	{ 0,2 45,2 27,6 5,8 9,7 3,6 1,6 }
—	63,39	{ 11×8 30×4 }	—	0	{ 0,0 0,8 0,8 }
63,80	63,79	10×9	2	1	3,4 3,4
—	64,98	21×6	—	0	0,1 0,1
66,57	66,56	{ 20×8 22×0 }	54	52	{ 27,0 181,5 58,1 }
—	66,96	{ 30×5 22×1 }	—	0	{ 0,3 0,0 0,3 }
—	68,11	00×10	—	0	0,0
—	68,12	22×2	—	0	0,0
—	69,66	31×0	—	0	0,0
70,02	{ 70,04 }	{ 11×9 21×7 22×3 }	12	6	{ 1,4 1,6 7,5 21,6 }
—	70,05	31×1	—	—	1,6 0,3
71,21	{ 71,18 71,19 }	{ 10×10 30×6 31×2 }	2	2	{ 1,5 0,3 4,9 0,3 0,4 1,1 }
—	72,70	22×4	—	0	0,0
73,09	73,07	{ 20×9 31×3 }	12	12	{ 26,2 5,4 26,6 5,4 }

Tabelle 2 (Fortsetzung)

$2\theta_{\text{beob.}}$	$2\theta_{\text{berechn.}}$	$hk \times l$	Intensität beob.	Intensität berechn.		
				bezogen auf 100	$hk \times l$	$\bar{h}\bar{k} \times l$
75,69	75,69	{ 21×8 31×4 }	10	8	{ 18,2 10,4 }	1,5 8,3
—	76,05	00×11	—	0	—	0,0
—	76,06	{ 30×7 22×5 }	—	0	{ 0,1 22×5 }	0,1 0,0
—	77,17	11×10	—	0	—	0,0
—	78,68	40×0	—	0	—	0,0
79,03	{ 79,00 79,01 }	{ 10×11 31×5 40×1 }	3	3	{ 1,5 1,9 3,5 }	0,5 8,0 0,9
80,10	80,10	{ 20×10 22×6 40×2 }	22	20	{ 3,9 71,8 }	15,7
—	81,55	30×8	—	0	{ 6,5 0,2 }	7,0 0,2
81,92	81,92	{ 21×9 40×3 }	8	8	{ 2,3 18,4 }	2,1 18,2
—	83,01	31×6	—	0	{ 0,1 }	0,2
84,45	84,44	{ 00×12 40×4 }	12	12	{ 15,6 }	24,5 21,4
—	84,81	11×11	—	0	—	0,1
—	84,82	22×7	—	0	—	0,0
—	87,33	{ 10×12 32×0 20×11 30×9 }	—	0	{ 0,1 6,4 0,3 }	0,1 0,0 0,7
87,72	87,70	{ 31×7 40×5 32×1 }	10	7	{ 6,8 7,8 0,5 }	0,5 6,5 4,3
88,84	88,78	{ 21×10 32×2 }	1	1	{ 1,0 0,5 }	0,1 2,3
—	90,21	22×8	—	0	—	0,0
90,60	90,58	32×3	3	2	{ 4,3 }	4,2
—	91,66	40×6	—	0	{ 0,2 }	0,2
93,10	93,09	{ 11×12 31×8 32×4 41×0 }	14	13	{ 4,3 4,6 }	21,3 7,8 6,7
—	93,44	00×13	—	0	—	22,9 0,0
—	93,46	41×1	—	0	{ 0,1 }	0,1

Vorstellung über den Mechanismus der Strukturumwandlung

Die Strukturen der Hoch- und Tiefmodifikation sind homöotyp. Die Raumgruppe der Hochmodifikation $C3m$ ist eine Untergruppe der Raumgruppe $R\bar{3}m$, welcher die Tiefmodifikation angehört. Die Unterschiede zwischen Hoch- und Tiefmodifikation können folgendermassen beschrieben werden:

Bezeichnet man die Position einer $[K_2AlF_6]^{-1}$. Doppellage mit I, die Position der zweiten bzw. dritten Doppellage, die jeweils um $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}$ gegenüber der vorhergehenden Doppellage verschoben liegt, mit II bzw. III, dann ist die rhomboedrische Struktur des Tief- $K_2Li[AlF_6]$ durch die Doppellagen-Folge | I II III | I ... beschrieben, wobei das Li in oktaedrischen Lücken zwischen den Doppellagen liegt.

Bezeichnet man nun die Position einer um die Richtung der c -Achse um 60° gedrehten Doppelkugellage z.B. mit II, dann liegt im bei $550^\circ C$. getemperten Hoch- $K_2Li[AlF_6]$ folgende Doppellagenfolge vor:

(I II III | I ... usw. Bei beiden Modifikationen sind die Koordinationszahlen für die Ionen dieselben, aber es liegen doch gewisse Unterschiede hinsichtlich der Bindungen der Li-Ionen zu den F-Ionen der AlF_6 -Oktaeder vor, auf die später eingegangen werden soll.

Man könnte die Strukturen der beiden Modifikationen auch als (annähernd) dichteste Kugelpackungen betrachten, die sich aus nahezu gleich grossen Fluor- und Kalium-Ionenkugeln lagenweise aufbauen; in oktaedrischen Lücken der Kugelpackungen sitzen die Al und Li. Man kann also statt der drei Doppelkugellagen sechs einfache Kugellagen betrachten. Dann würde die Struktur der Tiefmodifikation durch die Lagenfolge | A B C A B C | A ... bezeichnet werden, während die Hochmodifikation durch die Lagenfolge | A B A C B C | A ... symbolisiert wäre. Es soll diese Betrachtungsweise hier jedoch nicht verwendet werden, weil wir es mit einem Kristall zu tun haben, in dem das AlF_6 -Koordinationsoktaeder ein sehr stabiles Bauelement ist, bei dem sich nicht die oberen drei F eines auf einer Trigonalen stehenden AlF_6 -Oktaeders von

den unteren drei F desselben Oktaeders trennen lassen. Es werden daher die beiden polymorphen Strukturen als annähernd dichteste Übereinanderlagerung von $[K_2AlF_6]^{1-}$ -Doppelkugellagen beschrieben, von denen drei verbunden durch jeweils 1 Li, beide Strukturen aufzubauen. Der Unterschied zwischen der rhomboedrischen Tiefmodifikation und der trigonalen Hochmodifikation kommt dann durch die rhomboedrische Doppelkugellagenfolge | I II III | I ... für die Tief-

modifikation und durch die Folge | I II III | I ... für die Hochmodifikation zum Ausdruck, was bedeuten soll, dass jede dritte $[K_2AlF_6]^{1-}$ -Doppelkugellage in der Struktur der Hochmodifikation um 60° gedreht ist.

Man kann sich nun diese Anordnung der Hochmodifikation folgendermassen aus der Anordnung der Tiefmodifikation entstanden denken. Wir nehmen an, dass die thermische Energie die AlF_6^- -Oktaeder, welche etwas in Richtung einer Triglyre gestreckt sind, in Drehschwingungen um ihre parallel der c-Achse verlaufende Triglyre versetzt. Wenn nur ein Oktaeder einmal eine wesentlich grössere kinetische Energie als die anderen erhält und dabei z.B. in der bei A (Fig. 2)

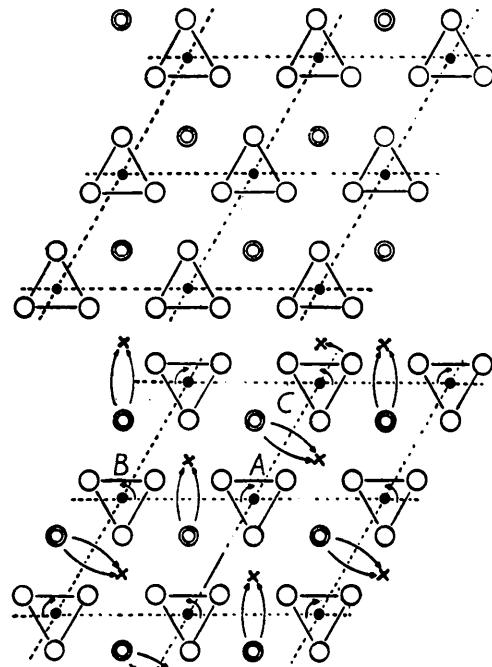


Fig. 2. Unten: Blick auf die Oberseite einer $[K_2AlF_6]^{1-}$ -Doppelkugellage in Richtung der c-Achse. Die parallel der Basis liegenden Dreiecksflächen der AlF_6^- -Oktaeder sind skizziert.

K-Positionen: \odot ; F-Positionen: \circ ; Al-Positionen: \bullet . Die kleinen Pfeile geben die Richtung der 'Drehsprünge' um 60° an. Kreuze \times bezeichnen die Lage der K nach einem Drehsprung um 60° .

Oben: Positionen der K und F, nachdem ein Drehsprung um 60° ausgeführt worden ist. In der hier verwendeten Symbolik entspricht das untere Bild den Positionen II,

das obere den Positionen II.

gekennzeichneten Pfeilrichtung kräftig schwingt, dann wird es das Oktaeder B abstoßen und ihm einen Impuls zu einer entgegengesetzten Drehrichtung verleiht; auch das Oktaeder C wird einen Drehimpuls in der angegebenen Richtung bekommen, und so wird ein Oktaeder nach dem anderen in der $[K_2AlF_6]^{1-}$ -Doppelkugellage erfasst, in der einmal ein AlF_6^- -Oktaeder genügend Energie bekommen hat, um auch den anderen Oktaedern den Impuls zu einer Drehung zu verleihen, und zwar zu einer Drehung um 60° , denn nach 60° fällt jedes Ion wieder in eine Potentialmulde der annähernd dichtesten Kugelpackung. Die K-Ionen, die ohnehin recht locker an ihre 12 F-Nachbarn gebunden sind, werden gleichzeitig mit über die Potentialschwelle gehoben und in der in der Abbildung angegebenen Richtung versetzt. Wenn sie ihre Positionen einnehmen, dann stoßen sie die Li-Ionen, die sie sonst berühren würden, ab; die kleinen Li-Ionen suchen jeweils die ihrem ursprünglichen Gitterplatz benachbarte von 6 F gebildete Lücke zwischen den Doppelkugellagen auf, welche jetzt den einzigen elektrostatisch möglichen Platz für Li bietet. (Über diesem Gitterplatz lag vorher in der Tief-Modifikation das Kalium. Bei der Rückumwandlung findet dieser 'gekoppelte' Platzwechsel wiederum statt.) Wenn einmal oder eine ungerade Anzahl von Malen diese 'gekoppelten' Drehsprünge im angegebenen Drehsinn ausgeführt worden sind, dann nehmen die Ionen genau die Positionen ein, die in jeder dritten Doppelkugellage bei der Hochmodifikation eingenommen werden.

Die obige Vorstellung des Umwandlungsvorganges muss nun noch etwas modifiziert werden. Es ist nicht anzunehmen, dass vor der Umwandlung die Schwingungen der Oktaeder willkürlich sind. Vielmehr muss erwartet werden, dass mit zunehmender Annäherung der Temperatur an die Umwandlungstemperatur die Drehschwingungen der Oktaeder in immer stärkerem Masse gekoppelt sind und zwar in dem Sinne, dass die für die Strukturumwandlung notwendigen Drehrichtungen (Fig. 2) verwirklicht sind und die Schwingungen in Phase erfolgen. Es bedarf dann nur noch eines relativ geringen zusätzlichen Energietosses von Seiten eines Oktaeders, um auch die anderen Oktaeder wie bei einer Kettenreaktion durch Drehung über das Maximum der Potentialschwelle zu heben.

Es scheint nun zunächst unwahrscheinlich zu sein, dass in der Hochmodifikation nur jede dritte und nicht jede zweite Oktaeder-Doppelkugellage im Vergleich zur Tiefmodifikation gedreht ist. Der Grund dürfte darin zu suchen sein, dass eine Struktur, bei der jede zweite Doppelkugellage um 60° gegenüber der Anordnung in der Struktur der rhomboedrischen Tiefmodifikation verdreht ist, eine noch grössere Innere Energie besitzen würde als die tatsächlich bestimmte Struktur der Hochmodifikation. Infolge dieser grösseren Inneren Energie (U) und einer wohl nicht ausreichend grösseren Entropie (S) würde die Freie Energie $F = U - TS$ grösser sein als bei der ermittelten Hochmodifikation. Ihre Struktur wäre daher instabil im Vergleich zu der

beobachteten stabilen Struktur der Hochmodifikation, in der jede dritte Doppelkugellage gedreht ist.

Auf Grund thermodynamischer Überlegungen über polymorphe Phasenumwandlungen ist bekanntlich diejenige Phase stabil, die in dem betreffenden Temperaturbereich die geringste Freie Energie hat. Das besagt — worauf Buerger (1951) ausdrücklich hingewiesen hat —, dass die Hochmodifikation stets eine stufenweise grössere Innere Energie und eine grössere Entropie als die Tiefmodifikation hat. Beim absoluten Nullpunkt, bei dem TS gleich Null ist, wird $F = U$. Es muss daher möglich sein, aus den statischen Modellen polymorpher Kristallstrukturen zu erkennen, dass die Tiefmodifikation eine kleinere Innere Energie als die Hochmodifikation hat.

Geläufiger als die Innere Energie ist für Kristallographen die Gitterenergie, worunter bekanntlich diejenige Energiemenge verstanden wird, die bei dem Zusammentritt der isoliert gedachten atomaren Bausteine aus unendlicher Entfernung zur Kristallstruktur frei wird. Die in der Struktur vorhandene potentielle Energie, die beim absoluten Nullpunkt gleich der Inneren Energie ist, plus der bei der Bildung der Struktur abgegebenen Gitterenergie sind konstant; also $U+G = \text{const.}$ oder $U = \text{const.} - G$. Da bei polymorphen Kristallarten $1 \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 3$, U_1 kleiner U_2 kleiner U_3 ist, ist die den Strukturen entsprechende Gitterenergie G_1 grösser G_2 , grösser G_3 , d.h. die Tief-Modifikation hat bekanntlich die grössste Gitterenergie von allen polymorphen Strukturen, und eine bei höherer Temperatur stabile Kristallstruktur hat eine kleinere Gitterenergie.

Eine Verringerung der Gitterenergie kann kristallstrukturell auf verschiedene Arten verwirklicht sein: Es kann z.B. die Anzahl der nächsten Nachbarn (die Koordinationszahl) verringert sein. Das ist durch die Berechnungen der Gitterenergie von Born & Mayer (1932) für AB -Verbindungen einwertiger Ionen gezeigt worden. Es kann sich die Gitterenergie auch verringern, wenn die Koordinationszahl gleich bleibt, indem sich nur die Anzahl der übernächsten Nachbarn verringert. Weitere Möglichkeiten einer Verringerung der Gitterenergie brauchen hier nicht betrachtet zu werden.

Es sollen nun die Strukturen der Tief- und Hochmodifikation des $K_2Li[AlF_6]$ bezüglich jener Zusammenhänge betrachtet werden: In beiden Strukturen sind die Koordinationszahlen dieselben, aber die Anzahl der übernächsten entgegengesetzt geladenen Nachbarn ist nicht gleich. In der Struktur der Tiefmodifikation ist jedes Al, jedes Li und jedes K von jeweils 24 übernächsten F-Nachbarn umgeben. In der Struktur der Hochmodifikation ist dagegen nur ein Drittel der Anzahl der Al von 24 übernächsten F-Nachbarn umgeben, während die übrigen zwei Drittel der Al nur von 21 übernächsten F-Nachbarn umgeben werden. Dasselbe gilt auch für die Li- und K-Ionen. Insgesamt ist also die Anzahl der übernächsten, entgegengesetzt geladenen Ionen bei der Hochmodifika-

tion geringer als bei der Tiefmodifikation; woraus man auf eine etwas geringere Gitterenergie der Hoch gegenüber der Tiefstruktur schliessen darf.

Auf einen weiteren Punkt, der die kleinere Gitterenergie der Hochmodifikation ebenfalls plausibel macht, sei hingewiesen, indem an die dritte Pauling'sche Regel (1929) erinnert wird. Diese besagt, dass die Stabilität einer heteropolaren Struktur verringert wird, wenn zwei Anionen-Koordinationspolyeder Kanten oder gar Flächen gemeinsam haben.

Wenn unsere Strukturen daraufhin betrachtet werden, dann liegt eine unmittelbare Verknüpfung der AlF_6 -Oktaeder in keinem Falle vor. Aber die AlF_6 -Koordinationsoktaeder sind mit LiF_6 -Koordinationsoktaedern verbunden. In der Tiefmodifikation des $K_2Li[AlF_6]$ gehören die 6 ein Li umgebenden Fluorionen sechs verschiedenen AlF_6 -Oktaedern an; d.h. ein LiF_6 -Oktaeder hat nur *Ecken* mit sechs AlF_6 -Oktaedern gemeinsam. Das ist im Sinne obiger Pauling'scher Regel der günstigste Fall, der besagt, dass die Tief-Struktur eine relativ grosse Gitterenergie hat. Bei der Hoch-Struktur tritt die gleiche Konfiguration nur für ein Drittel der vorhandenen Li auf, während zwei Drittel der Li von 6 Fluor umgeben sind, von denen 3 F zu drei AlF_6 -Oktaedern, die anderen 3 F aber zu einem AlF_6 -Oktaeder gehören. Das LiF_6 -Oktaeder hat also mit 3 AlF_6 -Oktaedern Ecken und mit einem AlF_6 -Oktaeder eine *Fläche* gemeinsam. Das Li ist zwar nur einwertig, aber selbst, wenn die elektrostatische Feldstärke noch kleiner wäre als beim Li-Ion, so muss bei einer derartigen Verknüpfung von Koordinationspolyedern die Struktur der Hochmodifikation eine etwas geringere Gitterenergie als die Struktur der Tiefmodifikation haben.

Man kann noch weiter gehen und nun die Verknüpfung der 12 Fluor, die ein K-Ion umgeben, mit AlF_6 -Oktaedern betrachten. In der Tiefmodifikation betätigt das Kalium Bindungen zu vier Flächen von AlF_6 -Oktaedern; in der Hochmodifikation haben nur zwei Drittel der K diese Konfiguration; während das andere Drittel der K-Ionen Bindungen zu 3 Flächen und 3 Ecken von AlF_6 -Oktaedern betätigen. Würde man diese Konfiguration für sich betrachten, dann würde sie für eine geringere Gitterenergie der Tiefmodifikation sprechen. Aber berücksichtigt man, dass es sich hier um eine sehr grosse Koordinationszahl handelt, dann wird klar, dass dieser Einfluss auf die Gitterenergie wesentlich geringer ist und daher bei weitem aufgewogen wird durch die Art der Verknüpfung von LiF_6 -Oktaedern mit AlF_6 -Oktaedern.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Struktur der Tiefmodifikation tatsächlich eine etwas grössere Gitterenergie als die Struktur der Hochmodifikation haben muss, weil bei gleicher Anzahl nächster Nachbarn die Tiefstruktur (a) eine grössere Anzahl übernächster Nachbarn hat und (b) die Verknüpfung von Anionenpolyedern entsprechend der dritten Paulingschen Regel energetisch günstiger ist.

Es ist denkbar, dass der zweite Effekt von grösserem Einfluss auf die Gitterenergie als der erste ist.

Es ist vorher betont worden, dass die Hochmodifikation eine grössere Entropie als die Tiefmodifikation haben muss. Man kann versucht sein, die grössere Entropie der Hochmodifikation verständlich zu machen, indem man annimmt, dass die AlF_6 -Oktaeder stärker um die Triglyre schwingen können als bei gleicher Temperatur in der Tiefmodifikation. Dafür

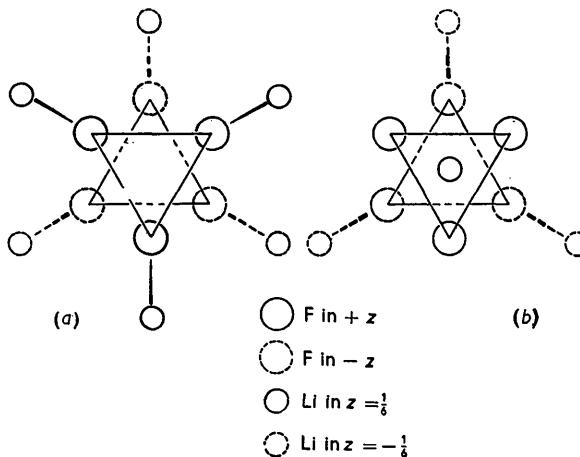


Fig. 3. Bindungen der Li^+ zu den F^- eines AlF_6 -Okttaeders (a) in der Tiefmodifikation des $\text{K}_2\text{Li}[\text{AlF}_6]$, (b) bei zwei Dritteln der Fälle in der Hochmodifikation.

liefern die beiden Strukturen Hinweise: In der Tiefmodifikation werden zu den 6 Ecken eines jeden AlF_6 -Okttaeders Bindungen von 6 Li-Ionen betätigt, so dass Drehschwingungen erschwert werden. In der Hochmodifikation dagegen liegen die Li derart, dass zwei Drittel sämtlicher AlF_6 -Okttaeder auf der einen Seite zwar auch durch Li-F-Eckenbindungen am Schwingen gehemmt werden, auf der anderen Seite jedoch nicht; denn dort, wo das Li Bindungen zu einer Okttaeder-Fläche betätigt, liegt es genau auf der Richtung (Achse), um die die Drehschwingungen der Okttaeder angenommen werden (Fig. 3(a) und (b)). Das würde dafür sprechen, dass in der Hochmodifikation zwei Drittel aller AlF_6 -Okttaeder weniger stark an der Ausführung von Drehschwingungen um ihre Triglyre gehemmt sind als die Okttaeder in der Struktur der Tiefmodifikation; diese Modifikation hätte demnach eine grössere Entropie bei jeweils gleicher Temperatur.

Die polymorphe Strukturänderung des $\text{K}_2\text{Li}[\text{AlF}_6]$ gehört mit in Buergers (1951) Gruppe der 'reconstructive transformation', wenn man als Charakteristikum dieser Umwandlungsart ansieht, dass vorübergehend Kationen-Anionen-Bindungen zu nächsten Nachbarn

unterbrochen werden. In unserem Beispiel sind das Li-F- und K-F-Bindungen. Die Al-F-Bindungen werden dagegen nicht betroffen, so dass die AlF_6 -Koordinationsoktaeder auch während des Umwandlungsvorganges völlig intakt bleiben. Entsprechend wird es bei allen Strukturen sein, die sich aus isolierten, nicht über gemeinsame Kanten usw. verknüpften Koordinationspolyedern aufbauen, wie z.B. bei Inselsilikaten oder $M_3[\text{AlF}_6]$ -Verbindungen. Bei $\text{K}_2\text{Li}[\text{AlF}_6]$ erfolgt der Umbau der Strukturen durch Drehsprünge ganzer AlF_6 -Okttaeder und Platzveränderung der K- und Li-Ionen, welche die AlF_6 -Okttaeder in anderer Weise als in der Ausgangsstruktur elektrostatisch verbinden. — Die Drehsprünge der AlF_6 -Okttaeder, bei denen keine Al-F-Bindungen vorübergehend unterbrochen werden, kann man als Deplazierung der Okttaeder betrachten; durch die Platzänderung der K- und Li-Ionen jedoch werden vorübergehend Bindungen zu nächsten F-Nachbarn getrennt, so dass man die Umwandlung des $\text{K}_2\text{Li}[\text{AlF}_6]$ als ein Beispiel betrachten kann, welches eine Zwischenstellung zwischen Buergers 'displacive transformation' und 'reconstructive transformation' einnimmt. Jedenfalls muss auch bei dieser Art der Transformation eine relativ grosse Energieschwelle überwunden werden, weshalb die Umwandlung eine lange Zeit benötigt.

Es kann aber nicht nur der langsame Ablauf der Phasenumwandlung durch die hier abgeleitete Modellvorstellung über den Umwandlungsmechanismus verstanden werden, sondern es wird auch offensichtlich, dass ein Einkristall z.B. der Hoch-Modifikation nach der Umwandlung als perfekter Einkristall erhalten geblieben ist, der jetzt die Tiefstruktur besitzt.

Für die Unterstützung dieser Untersuchungen durch Bereitstellung von apparativen Leihgaben und Sachbeihilfen möchte ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft meinen aufrichtigen Dank sagen.

Literatur

- BORN, M. & MAYER, J. E. (1932). *Z. Phys.* **75**, 15.
- BUERGER, M. J. (1951). *Phase Transformation in Solids*, S. 183–209. New York: Wiley.
- JAGODZINSKI, H. (1949a). *Acta Cryst.* **2**, 201.
- JAGODZINSKI, H. (1949b). *Acta Cryst.* **2**, 208.
- JAGODZINSKI, H. (1949c). *Acta Cryst.* **2**, 298.
- JAGODZINSKI, H. (1951). *Fortschr. Min.* **28**, 95.
- JAGODZINSKI, H. & LAVES, F. (1948). *Schweiz. min. petrogr. Mitt.* **28**, 4.
- MÜLLER, H. (1952). *Neues Jb. Miner.* **84**, 43.
- PAULING, L. (1929). *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 1010.
- WINKLER, H. (1952). *Heidelberg. Beitr. Min.* **3**, 297.