

Gerhard Reiner  
Rudolf Wartchow  
Institut für Anorganische Chemie  
Leibniz-Universität Hannover  
Callinstr. 9  
D-30167 Hannover

## Über Kaliumchlorat, $KClO_3$ , Rubidiumchlorat, $RbClO_3$ , und Caesiumchlorat, $CsClO_3$

### Abstract

*A peculiarity in the temperature dependent Guinier photograph of  $KClO_3$ , potassium chlorate, is discussed.*

*A new high temperature phase of  $RbClO_3$ , rubidium chlorate, is reported. The room temperature structure of  $CsClO_3$ , cesium chlorate, is refined.*

### Einleitung

Zum Kaliumchlorat gibt es Publikationen seit 1822, z.B. :  
Brooke (1822), Thomson (1875), Berthelot (1877), Mallard (1884),  
Stokes (1885), Madan (1886), Rayleigh (1888), Rammelsberg (1905),  
Ries (1905), Fischer (1911). Chemiker wie Berthollet, Berzelius und  
Gay-Lussac haben bereits über Chlorate berichtet, s. Gmelin (1933).  
Lit. s. [1] bis [14].

Die erste Röntgenstrukturanalyse wurde von Zachariasen (1929) [15]  
durchgeführt. Weitere Autoren haben in der Folgezeit die Struktur-  
bestimmung verbessert : Aravindakshan (1958), Bower et al. (1959),  
Bats (1978), Danielsen et al. (1981). Lit. s. [23] bis [26].

Gitterkonstantenbestimmungen finden sich bei Ievin's und Ozol (1953) [16],  
Swanson et al. (1964) [17], bei verschiedenen Temperaturen bei Lonappan  
(1955), Ramachandran und Lonappan (R & L) (1957), und dabei wurden auch  
Ausdehnungskoeffizienten ermittelt [27],[28]. R & L haben  
die Struktur der Hochphase des  $KClO_3$  bestimmt [28].

Schwingungsspektroskopische Messungen zur Bestimmung der Symmetrie  
der Chlorat-Gruppe finden sich bei Ramdas (1952), Shantakumari (1950),  
Rocchiccioli (1956), Zeldes (1957) u.a. [18]-[22].

Für Rubidiumchlorat wurde die Kristallstruktur bei Raumtemperatur  
von G. Brunton (1973) bestimmt [39].

Vom Caesiumchlorat sind die Gitterkonstanten aus Pulverdaten bekannt,  
Swanson et al., NBS (1959) [40].

Wir berichten hier über Röntgenbeugungsexperimente an den höheren  
Alkalichloraten mit der Guinier-Simon-Kamera, GSK, [34] und mit dem  
Einkristalldiffraktometer [35]. Kaliumchlorat wurde in p.A.-Qualität  
im Chemikalienhandel gekauft, Rubidium- und Caesiumchlorat wurden aus  
den Carbonaten mit Chlorsäure hergestellt. Alle drei Chlorate wurden  
fünfmal aus bidestilliertem Wasser unter Vorsicht bei  $T < 338$  K  
umkristallisiert.

A) K Cl O3  
a) Pulveraufnahmen

Die Guinier-Simon-Kamera (GSK) gestattet Guinier-Aufnahmen bei unterschiedlichen Temperaturen bei stehendem Film (Standaufnahme) oder bei steigender oder fallender Temperatur mit bewegtem Film (Laufaufnahme). Sie ist deshalb besonders zur Feststellung von Phasentransformationen geeignet [34].

Die Pulverdiagramme wurden mit Si als innerem Standard aufgenommen.

Für unser Si-Pulver wurde die Gitterkonstante nach dem Straumanis-Verfahren bei 298 K zu  $a = 5.4300(3) \text{ \AA}$  bestimmt ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418$ ,  $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.54056$ ,  $\lambda_{\text{CuK}\alpha 2} = 1.54439 \text{ \AA}$ )

Mit der GSK erhielten wir bei 133 K  $a = 5.4272(5) \text{ \AA}$

und bei 558 K  $a = 5.4367(5) \text{ \AA}$ .

Zur Interpolation auf andere Temperaturen im Intervall 98 - 610 K erstellten wir die Gleichung

$$a_{\text{Si}}(T) = 5.42576 + 0.000008046 \cdot T + 0.00000002071 \cdot T^2 .$$

Seit der Untersuchung von Ramachandran und Lonoppan (1957) (R & L) [28] ist bekannt, dass K Cl O3 bei Normaldruck in zwei Phasen kristallisiert, einer monoklinen Tieftemperaturphase (TTM) und einer orthorhombischen Hochtemperaturphase (HTM). Für die Tiefphase finden sich in der Literatur zwei verschiedene Aufstellungen der Elementarzelle. Zachariasen fand die Zelle mit  $a = 4.656$ ,  $b = 5.596$ ,  $c = 7.099 \text{ \AA}$  und  $\beta = 109.63^\circ$  (umgerechnet von kX auf  $\text{\AA}$ ). Dies ist jedoch nicht die reduzierte Zelle, die sich nach Transformation mit der Matrix  $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$  ergibt. Bats (1978) [25] hat mit der reduzierten Zelle gearbeitet und gibt die Gitterkonstanten  $a = 4.6535$ ,  $b = 5.5841$ ,  $c = 7.0515 \text{ \AA}$  und  $\beta = 108.72^\circ$  an. Umgerechnet auf die Zachariasensche Aufstellung erhält man  $a = 4.6535$ ,  $b = 5.5841$ ,  $c = 7.0934 \text{ \AA}$  und  $\beta = 109.69^\circ$ .

Wir wollen uns jedoch im folgenden an die Zachariasensche Aufstellung der Struktur halten, in der die pseudotrigonalen Achsen der Chloratgruppen ungefähr parallel zur Richtung  $[2 \ 0 \ 1]$  liegen, bei Bats wäre es die Richtung  $[-1 \ 0 \ 1]$ . Bei Temperaturen  $>415 \text{ K}$  ist die Zachariasensche Zelle auch die reduzierte Zelle, wie man aus den Daten von Tab. 1 ableiten kann.

Zum Vergleich der beiden Phasen TTM und HTM empfiehlt es sich, die monokline Zelle mit der Matrix  $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 2 \end{pmatrix}$  auf eine doppelt so große pseudoorthorhombische zu transformieren, die zu der Zelle der Hochphase sehr ähnlich ist (vgl. R & L (1957) Fig. 2, p. 283, [28]), aber B-zentriert ist, deshalb im folgenden B-Zelle genannt.

Als erstes wurden im Bereich von 98 bis 610 K bei steigender Temperatur 16 Standaufnahmen angefertigt und die Linienabstände ausgemessen, anschließend eine 17. Aufnahme wieder bei Raumtemperatur (RT).

Zur Gitterkonstantenbestimmung diente das Programm LCLS [33].

Die Ergebnisse sind in Tab.1 zusammengefasst. Bis zur Temperatur von ca. 570 K existiert die monokline Tieftemperaturphase, für die die Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , der monokline Winkel  $\beta$ , das Zellvolumen, sowie die Gitterkonstante  $c'$  der transformierten B-Zelle und deren monokliner Winkel  $\beta'$  aufgelistet sind. Wie zu erwarten nehmen  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $V$  mit der Temperatur zu. Der Winkel  $\beta$  nimmt dabei ab.

Interessant ist das Verhalten des Winkels  $\beta'$ . Er liegt in der Nähe von  $90^\circ$ , weshalb von pseudoorthorhombischer Zelle die Rede ist, wandert von  $>90^\circ$  zu  $<90^\circ$  und hat bei einer Temperatur von ca. 415 K genau den Wert  $90^\circ$ . D.h. bei dieser Temperatur ist die Metrik der B-Zelle wirklich orthorhombisch, was zur Konsequenz hat, dass Beugungslinien koinzidieren müssen. Die Struktur bleibt jedoch weiterhin monoklin.

Oberhalb 570 K existiert die nun wirklich orthorhombische Hochtemperaturphase mit einem P-Gitter. Es wurde noch bei 580 und 610 K gemessen und dann abkühlen gelassen. Eine Rückumwandlung wurde nicht beobachtet, so dass bei Raumtemperatur (296 K) noch eine Aufnahme der unterkühlten Hochphase möglich war.

Tabelle 1 Gitterkonstanten des K Cl O<sub>3</sub> als Funktion der Temperatur (T in Kelvin, Längen in Å, Winkel in °)

T	a	b	c	β	Vol	c'	β'
98	4.619(4)	5.561(2)	7.015(5)	110.36(6)	168.9(3)	13.156	91.14
146	4.628(5)	5.567(3)	7.039(7)	110.26(8)	170.1(4)	13.209	91.07
197	4.638(5)	5.574(3)	7.054(7)	110.06(7)	171.3(4)	13.254	90.87
247	4.646(2)	5.583(2)	7.073(4)	109.88(4)	172.5(2)	13.304	90.71
296	4.655(1)	5.590(1)	7.101(2)	109.68(2)	174.0(1)	13.373	90.55
321	4.659(2)	5.595(2)	7.104(3)	109.57(3)	174.5(2)	13.388	90.43
368	4.671(2)	5.604(2)	7.128(4)	109.25(4)	176.2(2)	13.459	90.12
415	4.684(1)	5.614(1)	7.158(2)	109.10(2)	177.8(1)	13.528	90.00
462	4.695(2)	5.626(1)	7.185(2)	108.94(3)	179.5(1)	13.592	89.87
506	4.705(2)	5.636(2)	7.210(3)	108.53(3)	181.3(1)	13.673	89.49
550	4.725(2)	5.646(2)	7.239(3)	108.10(2)	183.6(1)	13.763	89.05
560	4.733(2)	5.649(2)	7.252(3)	107.99(4)	184.4(1)	13.797	88.95
570	4.734(4)	5.648(3)	7.263(6)	107.93(6)	184.8(3)	13.823	88.91
-----							
570	4.734(2)	5.650(2)	13.831(4)		369.9(2)	13.831	
580	4.740(2)	5.652(2)	13.849(4)		371.0(2)	13.849	
610	4.758(1)	5.656(1)	13.926(3)		374.8(2)	13.926	
296	4.650(1)	5.582(1)	13.368(2)		347.0(1)	13.368	

NBS-Daten 4.6553(2) 5.5905(6) 7.1006(5) 109.68(5) bei 299 K [17]

Die in Tab. 1 aufgelisteten Gitterkonstanten wurden später auch bei den Strukturverfeinerungen mit Einkristalldaten verwendet.

Das Original einer Laufaufnahme mit Aufheizung und anschließender Abkühlung über den Bereich von Raumtemperatur bis 610 K ist leider nicht mehr vorhanden. Deshalb wird in Abb. 1 eine simulierte Version des Films dargestellt. In der Simulation wird jedoch nach Erreichen der Hochphase sofort auf Abkühlung übergegangen.

Auf der Abszisse ist der Braggsche Winkel  $\theta$  abgetragen. Um die Überkreuzung einiger Beugungslinien deutlicher zu machen, ist nur ein kleiner Teil des  $\theta$ -Bereichs dargestellt, nämlich von 6 bis 19.2°. Aus dem gleichen Grund wurde die Ordinate, d.h. die Temperaturachse, gestaucht. Entlang der Ordinate haben wir erst die Aufheizung von RT bis zur Umwandlungstemperatur von 570 K, dann wieder Abkühlung bis RT.

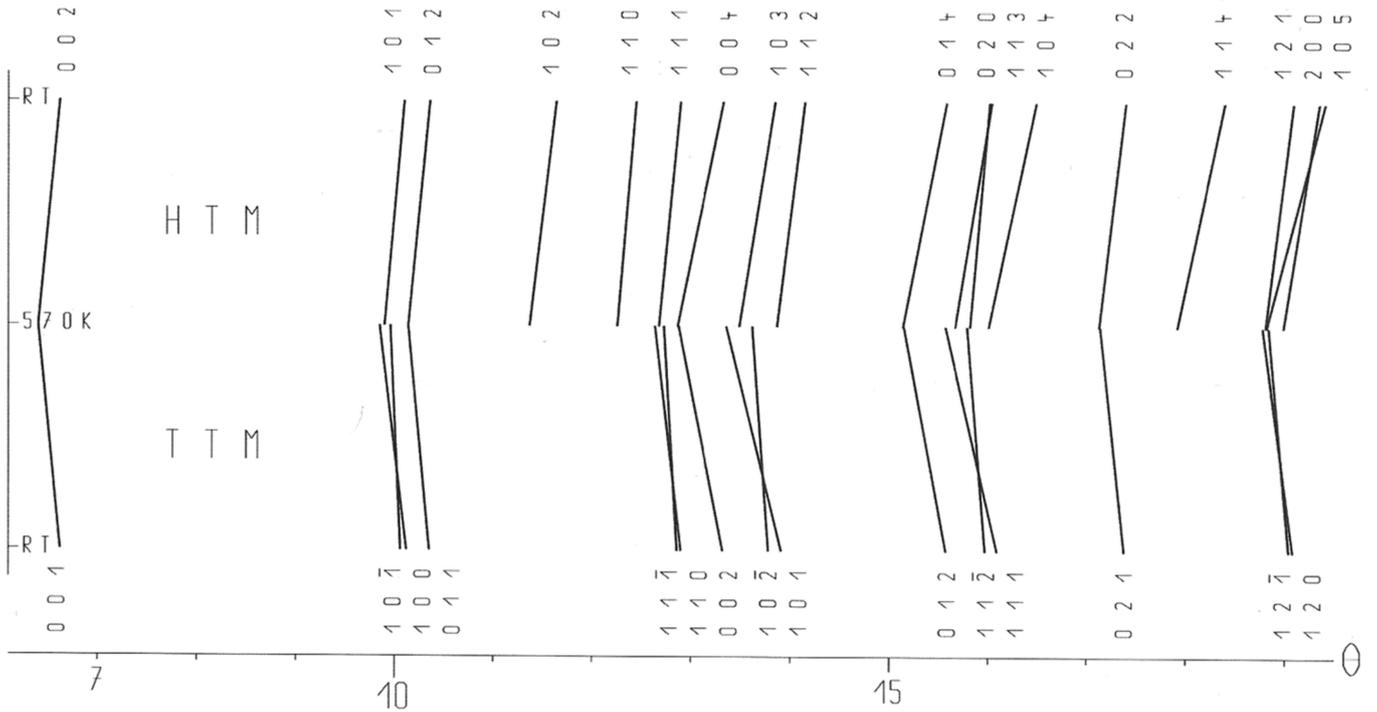


Abbildung 1 Simulierte Laufaufnahme des K Cl O3 mit der GSK.

In Tab. 2 werden die in der Grafik erfassten Beugungslinien der monoklinen Tiefphase mit ihren Millerschen Indizes h,k,l, dem Braggschen Winkel  $\theta$  bei RT und bei 570 K und die zur B-Zelle gehörigen Indizes aufgelistet.

Tabelle 2 Die Linien der Tiefphase in Abb.1 und ihre Indizes

	P-Zelle			RT	570 K	B-Zelle		
	h	k	l	$\theta$	$\theta$	h	k	l'
1	0	0	1	6.62	6.40	0	0	2
2	1	0	-1	10.06	9.96	1	0	-1
3	1	0	0	10.12	9.85	1	0	1
4	0	1	1	10.35	10.14	0	1	2
5	1	1	-1	12.86	12.73	1	1	-1
6	1	1	0	12.90	12.64	1	1	1
7	0	0	2	13.32	12.88	0	0	4
8	1	0	-2	13.78	13.62	1	0	-3
9	1	0	1	13.91	13.36	1	0	3
10	0	1	2	15.57	15.15	0	1	4
11	1	1	-2	15.97	15.79	1	1	-3
12	0	2	0	16.00	15.83	0	2	0
13	1	1	1	16.09	15.57	1	1	3
14	0	2	1	17.38	17.14	0	2	2
15	1	2	-1	19.04	18.84	1	2	-1
16	1	2	0	19.08	18.78	1	2	1

Die Beugungslinie 0 2 0 bildet mit 1 1 -2 ein Dublett, die  $\theta$ -Werte liegen sehr dicht zusammen und sie verlaufen fast parallel. Deshalb ist in Abb.1 die Linie 0 2 0 im TTM-Bereich weggelassen worden.

Man sieht in der Grafik fünf Linienpaare, die sich bei der gleichen Temperatur kreuzen. An den zur B-Zelle gehörigen Indizes erkennt man, dass es sich jeweils um Reflexpaare  $h,k,l$  und  $h,k,-l$  handelt, d.h. um solche, die bei monokliner Metrik verschiedene Beugungswinkel haben, aber bei orthogonaler Metrik zusammenfallen. Die Temperatur der Kreuzungspunkte ist ca. 415 K. Man sieht auch, dass in der Hochphase die Linienpaare wieder sprunghaft zu einfachen Linien werden. Dass sich noch mehr an der Struktur ändert als nur die Metrik, erkennt man an den neu auftretenden Linien mit  $h+l$  ungerade, die die B-Zentrierung verletzen.

Überkreuzungen von Linien können auch durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten in unterschiedlichen Richtungen verursacht sein, diese sind aber hier nicht von Interesse.

K Cl O3 neigt stark zu Verzwilligung mit (001) als Zwillings Ebene. Diese Kristalle zeigen dann perlmuttartigen Glanz oder irisieren. Im Pulverbeugungsbild fällt die Zwillingsbildung nicht auf, aber die Einkristalle haben aufgespaltene und zusätzliche Reflexe. Die Zwillingsdomänen stimmen in der  $a^*-b^*$ -Ebene überein, aber die  $c^*$ -Achsen bilden einen Winkel miteinander, der jedoch bei 415 K zu Null wird. D. h. bei 415 K koinzidieren die Einkristallreflexe beider Zwillingsdomänen, und man kann wie bei einem mercedrischen Zwillingsverfahren.

#### b) Einkristallaufnahmen des K Cl O3

Der erste unverzwilligte Kristall wurde auf einem Zweikreisdiffraktometer [35] bei Raumtemperatur untersucht.

In 10 Schichten wurden bis zu einem maximalen Zählrohrwinkel von  $80^\circ$  ca. 2500 Reflexe gesammelt. Die Datenreduktion erfolgte teils mit eigenen Programmen, teils mit SHELX76. Eine numerische Absorptions- und eine empirische Extinktionskorrektur kamen zu Anwendung. Damals war es noch üblich F-Werte (statt  $F^2$ ) zu berechnen. Die Mittelung symmetrie-äquivalenter Reflexe ergab schließlich 1018 Reflexe mit  $R_{int}=0.013$ . Die Strukturparameterverfeinerung mit SHELX76 resultierte in folgenden Ortsparametern mit  $R=0.034$  und  $R_w=0.023$  (linke Seite der Tabelle) :

Tabelle 3 Koordinaten der TTM des K Cl O3 bei RT

	Zweikreiser			Vierkreiser		
	x	y	z	x	y	z
K	0.3538(1)	0.25	0.7091(1)	0.3536(2)	0.25	0.7090(1)
Cl	0.1215(1)	0.25	0.1757(1)	0.1216(2)	0.25	0.1758(1)
O1	0.3960(3)	0.25	0.1151(2)	0.3961(6)	0.25	0.1161(4)
O2	0.1463(2)	0.4612(1)	0.3048(1)	0.1463(4)	0.4613(4)	0.3051(3)

#### Abstände

Cl-O1	1.479, Cl-O2	1.475 Å (2*)	Cl-O1	1.476, Cl-O2	1.477 Å (2*)
O2-O2'	2.361, O1-O2	2.369 Å (2*)	O2-O2'	2.362, O1-O2	2.366 Å (2*)
K - O	2.81-3.12 Å (9 Werte)		K - O	2.81-3.12 Å (9 Werte)	

#### Winkel in °

O2-Cl-O2'	106.3, O1-Cl-O2	106.6 (2*)	O2-Cl-O2'	106.2, O1-Cl-O2	106.6 (2*)
-----------	-----------------	------------	-----------	-----------------	------------

Diese Parameter stimmen sehr gut mit denen anderer Autoren überein. Bei den Temperaturparametern ist die Übereinstimmung schlechter. Weil verschiedene Daten, die im CIF verlangt werden, nicht mehr vorhanden sind, wurde darauf verzichtet, nachträglich einen CIF zu erstellen, und auch auf die Hinterlegung von Daten.

Auch die spätere Datensammlung auf einem Vierkreisdiffraktometer [35] hat Mängel, die darauf zurückzuführen sind, dass der gewählte Kristall zu groß war oder nicht die ideale Mosaikstruktur hatte. Der Extinktionsparameter nahm völlig unnormale Werte an. Da keine realistischen Temperaturparameter zu erwarten waren, geben wir auch für diese Verfeinerung nur die Ortsparameter an (Tab. 3 rechte Seite). Die Ergebnisse beider Messungen stimmen gut überein bis auf  $z(O1)$ .

c) Einkristallmessung bei 415 K mit einem Zwilling in der TTM des K Cl O3

Ein Zwillingskristall wurde auf dem Heizgoniometerkopf der Fa. Enraf-Nonius montiert und auf ca. 415 K erhitzt. Für die Datensammlung, -reduktion und die Strukturparameterverfeinerung wurde die obengenannte B-Zelle zugrundegelegt. Eine numerische Absorptionskorrektur wurde mit SHELX76 durchgeführt. Die Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe ergab 624 Reflexe mit  $R_{int}=0.055$ . Die Strukturverfeinerung endete mit  $wR2=0.075$  und  $R1=0.033$ . Das Zwillingsverhältnis ergab sich zu 2:1 mit der Zwillingsmatrix  $1\ 0\ 0, 0\ 1\ 0, 0\ 0\ -1$ . Schließlich wurden die Parameter auf die übliche Zachariasensche Zelle zurücktransformiert.

Tabelle 4 K Cl O3 (TTM) Zwilling, 415 K, B-Zelle  
Parameter der Verfeinerung mit Vierkreisdiffraktometerdaten  
Gitterkonstanten 4.684(1), 5.614(1), 13.528(3), 90, 90, 90, Rg B  $2_1/m$

	x	y	z	U11	U22	U33	U23	U13	U12
K	-0.0029(1)	0.25	0.3548(1)	0.0386	0.0421	0.0456	0.0000	0.0067	0.0000
Cl	0.0338(1)	0.25	0.0887(1)	0.0385	0.0375	0.0383	0.0000	-0.0017	0.0000
O1	0.3353(6)	0.25	0.0576(2)	0.0449	0.0867	0.0634	0.0000	0.0207	0.0000
O2	-0.0053(4)	0.4596(3)	0.1530(1)	0.0618	0.0387	0.0761	-0.0135	0.0026	0.0063

Tabelle 5 K Cl O3 (TTM) Zwilling, 415 K  
Parameter zurücktransformiert auf monokline P-Zelle  
Matrix  $1\ 0\ 0, 0\ 1\ 0, -0.5\ 0\ 0.5$   
Gitterkonstanten 4.684(1), 5.614(1), 7.158(2), 90, 109.10(2), 90, Rg P  $2_1/m$

	x	y	z	U11	U22	U33	U23	U13	U12
K	0.3519	0.25	0.7096	0.0435	0.0421	0.0456	0.0000	0.0213	0.0000
Cl	0.1225	0.25	0.1773	0.0374	0.0375	0.0383	0.0000	0.0109	0.0000
O1	0.3929	0.25	0.1151	0.0597	0.0867	0.0634	0.0000	0.0403	0.0000
O2	0.1477	0.4596	0.3060	0.0650	0.0387	0.0761	-0.0135	0.0274	0.0016

Die wichtigsten Atomabstände betragen

Cl-O1 1.473(3), Cl-O2 1.475(2) Å (2\*),  
O2-O2' 2.353(2), O1-O2 2.366(3) Å (2\*),  
K-O 2.82 bis 3.15 Å (9 Werte).

Die Winkel in der Chloratgruppe sind

O2-Cl-O2' 105.8(1)° und O1-Cl-O2 106.7(1)° (2\*).

Die Abweichungen von den Raumtemperaturdaten sind merklich und betragen ein mehrfaches der Standardabweichungen, sind aber nicht so groß, dass man von einer anderen Struktur sprechen müsste.

d) Einkristallstrukturuntersuchung der Hochphase des K Cl O<sub>3</sub> bei Raumtemperatur

In der Regel beobachteten wir den Zerfall der Einkristalle zu Pulver bei der Umwandlung zur Hochphase. Nur einmal blieb ein Einkristall erhalten, der in einem Kalorimeter erhitzt worden war. Auf dem Vierkreisdiffraktometer zeigte sich jedoch, dass der Kristall aus drei Domänen bestand, die deutlich gegeneinander verkippt waren. Es ließ sich von allen drei Domänen die Orientierungsmatrix bestimmen und für 2 Domänen wurde eine Datensammlung durchgeführt. Es wurden jeweils 960 Reflexe gesammelt bis  $2\theta_{\max}=36^\circ$ . Die beiden Strukturverfeinerungen stimmten gut überein. Für die letzte Verfeinerung wurden die Reflexfiles vereinigt. Von den 1920 Reflexen waren 887 schwach mit  $I/\sigma(I)<2$ . Der  $R_{\text{int}}$ -Wert für alle Reflexe lag bei 0.111, für die beobachteten bei 0.073. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Die Verfeinerung mit SHELXL [37] ergab  $R_1=0.040$  und  $wR_2=0.044$ . Eine Extinktionskorrektur war unnötig. In Tab. 6 sind die erhaltenen Koordinaten und Temperaturparameter aufgelistet.

Tabelle 6 Daten der Hochphase des K Cl O<sub>3</sub> bei RT

Gitterkonstanten											
	4.650(1),	5.582(1),	13.368(2),	90,	90,	90,	Rg	P	c	m	n
	x	y	z	U11	U22	U33	U23	U13	U12		
K	0.5030(7)	0.25	-0.1454(1)	0.027	0.027	0.030	0.000	0.001	0.000		
Cl	0.0308(6)	0.25	0.0879(1)	0.027	0.028	0.026	0.000	-0.003	0.000		
O1	0.3377(14)	0.25	0.0576(4)	0.029	0.064	0.037	0.000	0.012	0.000		
O2	-0.0073(10)	0.4614(6)	0.1520(3)	0.038	0.022	0.049	-0.010	0.001	0.006		

Die wichtigsten Atomabstände betragen

Cl-O1 1.483(7), Cl-O2 1.469(4) Å (2\*),  
 O2-O2' 2.360(5), O1-O2 2.358(7) Å (2\*),  
 K-O 2.81 bis 3.12 Å (9 Werte).

Die Winkel in der Chloratgruppe sind

O2-Cl-O2' 106.9(2)° und O1-Cl-O2 106.0(2)° (2\*).

Die Unterschiede zur monoklinen Phase (B-Zelle) sind gering, wenn man nur die asymmetrische Einheit betrachtet. Die Position der K-Atome ist insgesamt kaum verändert. Wegen der neuen Symmetrieelemente der Hochphase ändert sich jedoch die Orientierung der Hälfte der Chloratgruppen stark. Die pseudotrigonalen Achsen der Chloratgruppen haben in der Hochphase zwei unterschiedliche Richtungen entsprechend der Gleitspiegelsebene n senkrecht zur c-Achse. Bei verzwilligten Kristallen der TTM tritt diese andere Ausrichtung in der zweiten Zwillingsdomäne auf. Zur Veranschaulichung dienen Abb. 2 und 3, die im Prinzip schon bei R & L vorgezeichnet sind [28] (Fig. 3), jetzt aber mit PLATON [36] erstellt. (Richtung und Gegenrichtung werden hier als die gleiche Richtung angesehen)

Abb. 2 zeigt eine Projektion der Hochphase auf (010), Abb.3 die entsprechende Projektion der B-Zelle der Tiefphase. An den beiden Chloratgruppen im Zentrum der beiden Zellen erkennt man den wesentlichen Unterschied der Strukturen. In Abb. 3 ist auch die monokline P-Zelle angedeutet.

Die Strukturen wurden von R & L bereits diskutiert und werden von uns bestätigt. Nur einen negativen Ausdehnungskoeffizienten für die b-Achse haben wir nicht gefunden. Die Parameter der Hochphase konnten wir verbessern.

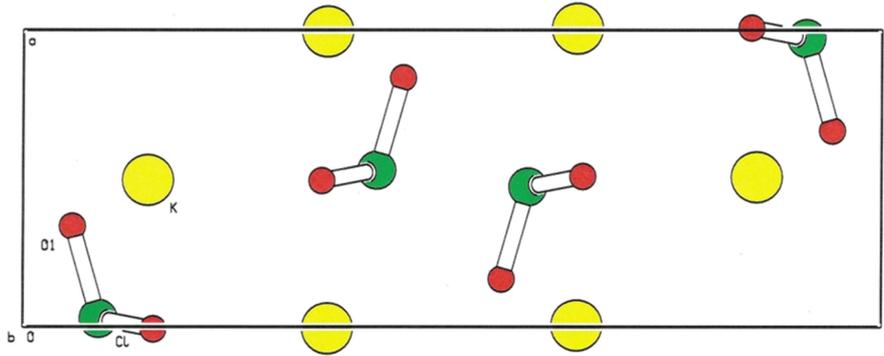


Abbildung 2 K Cl O3 (HTM) bei RT, Projektion auf (010)

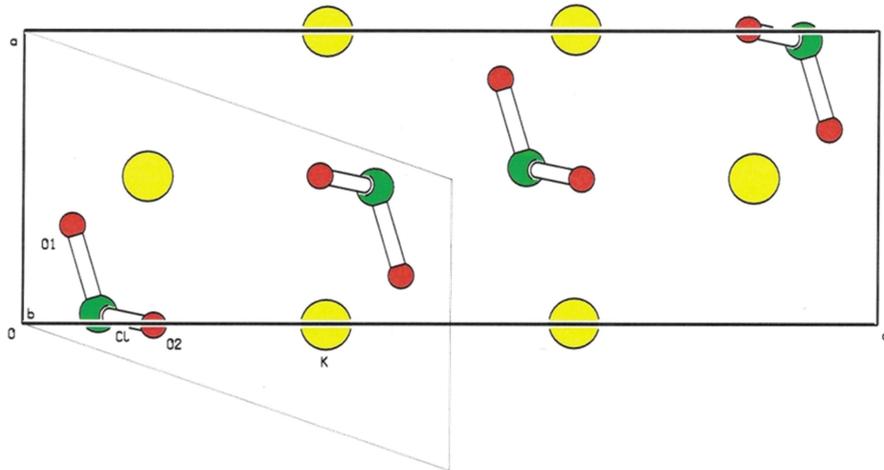


Abbildung 3 K Cl O3 (TTM) 415 K, Projektion auf (010)

Zachariasen hat bereits auf die Verwandtschaft zur Calcit-Struktur hingewiesen. Abb.4 zeigt einen Strukturausschnitt, der die Verwandtschaft zur Calcit-Struktur und auch zur NaCl-Struktur erkennen lässt. Der Strukturausschnitt orientiert sich am Spaltrhomboeder mit der pseudorhomboedrischen Zelle 7.311, 7.311, 7.158, 102.1, 102.1, 100.3 , die man mittels der Matrix  $\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$  erhält. Die Gitterkonstanten bei 415 K wurden eingesetzt und der Nullpunkt in das Cl-Atom bei  $-0.064, 0.186, 0.177$  verschoben.

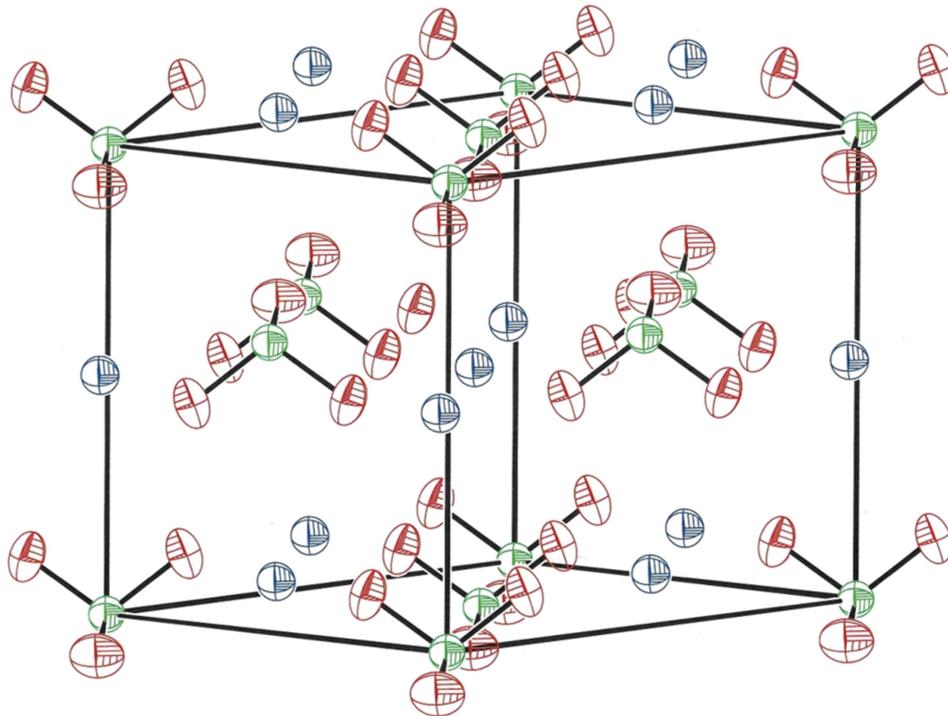


Abbildung 4 Spaltrhomboederausschnitt der K Cl O<sub>3</sub>-Struktur (TTM),  
Nähe zur Na Cl - Struktur.

Die Cl-Atome (grün) besetzen näherungsweise die Ecken und  
Flächenmitten des Pseudowürfels, die K-Atome (blau) liegen  
in der Nähe von Raum- und Kantenmitten

## B) Rb Cl O<sub>3</sub>

### a) Tieftemperaturmodifikation des Rb Cl O<sub>3</sub>

1951 wiesen Gomis & Garcia-Blanco [38] nach, dass Rb Cl O<sub>3</sub> bei  
Raumtemperatur isotyp zu K Br O<sub>3</sub> ist, nämlich rhomboedrisch,  
Raumgruppe R3m, a=6.102, c=8.149.

Unsere Messungen ergaben, dass die Raumtemperaturphase (TTM genannt) von  
98 K bis 580 K stabil ist. Die ermittelten Gitterkonstanten sind in Tab.7  
aufgelistet. Unter 98 K konnten wir nicht abkühlen.

Tabelle 7 Gitterkonstanten des Rb Cl O<sub>3</sub> (TTM) zwischen 98 und 580 K  
(T in Kelvin, Längen in Å, Winkel in °)

T	Hexagonale Zelle Z=3			Rhomboedrische Zelle Z=1	
	a	c	V	a	α
98	6.035(2)	8.058(3)	254.2(2)	4.399	86.61
146	6.049(2)	8.078(3)	256.0(2)	4.410	86.60
197	6.060(2)	8.108(3)	257.8(2)	4.421	86.53
247	6.076(2)	8.137(3)	260.2(2)	4.434	86.49
296	6.090(2)	8.171(3)	262.4(1)	4.448	86.41
321	6.096(2)	8.187(3)	263.5(2)	4.454	86.38
368	6.114(2)	8.228(3)	266.3(2)	4.470	86.29
415	6.128(2)	8.270(3)	268.9(2)	4.485	86.18
462	6.143(2)	8.307(3)	271.5(2)	4.500	86.10
506	6.159(2)	8.364(3)	274.8(2)	4.519	85.93
550	6.173(2)	8.413(3)	277.6(2)	4.535	85.78
580	6.187(2)	8.467(3)	280.6(2)	4.552	85.61
NBS	6.089	8.174	bei 298 K [40]		

Die Kristallstruktur wurde 1973 von Brunton [39] bestimmt und wird hier zitiert : Hex. Zelle  $a=6.092$ ,  $c=8.173 \text{ \AA}$ , Rg R 3 m .  
Die Parameter [39] lauten :

	x	y	z	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rb	0	0	0	0.0265	0.0265	0.0413	0	0	0.0133
Cl	0	0	0.4668	0.0221	0.0221	0.0233	0	0	0.0110
O	0.1296	-0.1296	0.3981	0.0374	0.0374	0.0457	-0.0046	0.0046	0.0261

Die wichtigsten Abstände und Winkel betragen  
Cl-O  $1.478 \text{ \AA}$  (3\*), O-O  $2.369 \text{ \AA}$  (3\*), Rb-O  $3.07-3.12 \text{ \AA}$  (9 Werte),  
O-Cl-O  $106.5^\circ$  (3\*).

Die Temperaturparameter wurden auf  $U_{ij}$ -Werte umgerechnet.  
Auf eine eigene Strukturverfeinerung wurde verzichtet.

#### b) Rb Cl O3 bei 600 K , Pulveraufnahmen

Oberhalb 580 - 600 K beobachteten wir eine Phasenumwandlung. Es gelang, das neue Pulverdiagramm zu indizieren, und zu unserer Überraschung ergab sich eine orthorhombische Zelle mit  $a=9.37$ ,  $b=5.89$ ,  $c=7.61 \text{ \AA}$ , ähnlich zum Rb Cl O4 (RTM, Baryt-Typ) mit  $a=9.27$ ,  $b=5.81$ ,  $c=7.48 \text{ \AA}$  [41]. Mit geschätzten Intensitäten der Pulverlinien wurden folgende Ortsparameter mit SHELX76 erhalten ( $R=0.1$ ):

	x	y	z
Rb	0.175 (2)	0.25	0.147 (2)
Cl	0.062 (3)	0.25	0.700 (6)
O1	0.193 (8)	0.25	0.59 (1)
O2	0.065 (5)	0.038 (6)	0.806 (8)

#### c) Rb Cl O3 bei 600 K , Einkristallaufnahme

Es wurde versucht, Einkristalle über die Umwandlungstemperatur zu erhitzen. Das war erfolgreich, wenn auch nur Kristalle von mäßiger Qualität erhalten wurden. Auf dem Vierkreisdiffraktometer wurden 262 Reflexe gesammelt in den Grenzen von  $h_{\min}=-8$ ,  $h_{\max}=8$ ,  $k_{\min}=-5$ ,  $k_{\max}=5$ ,  $l_{\min}=-2$ ,  $l_{\max}=2$  und  $2\theta_{\max}=40 \text{ grd}$ ,  $R_{\text{int}}=0.136$ . Die Messung wurde abgebrochen, da der Kristall sich in der Kapillare immer mehr bewegte. Die Strukturverfeinerung unter Annahme eines Fehlordnungsmodells für die Chloratgruppe und einigen Einschränkungen für die Temperaturparameter lieferte brauchbare R-Werte von  $R_1=0.056$  und  $wR_2=0.098$ . In Tab. 8 sind die erhaltenen Parameter aufgelistet.

Tabelle 8 Parameter der Hochphase des Rb Cl O3 bei ca. 600 K  
Gitterkonstanten  $9.367(3)$ ,  $5.894(1)$ ,  $7.610(2)$ , Rg P n m a

	x	y	z	occ	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rb	0.1737 (2)	0.25	0.1480 (6)	1	0.128	0.111	0.104	0.0	-0.004	0.0
Cl	0.0616 (6)	0.25	0.6616 (11)	1	0.144	0.099	0.106	0.0	-0.034	0.0
O1	0.189 (2)	0.25	0.554 (2)	0.8	0.163					
O2	0.071 (1)	0.0532 (1)	0.775 (1)	0.8	0.163					
O1'	-0.091 (2)	0.25	0.692 (12)	0.2	0.163					
O2'	0.118 (5)	0.0532 (1)	0.752 (5)	0.2	0.163					

Es wäre wünschenswert, wenn unsere Beobachtung noch einmal von anderer Seite überprüft werden könnte.

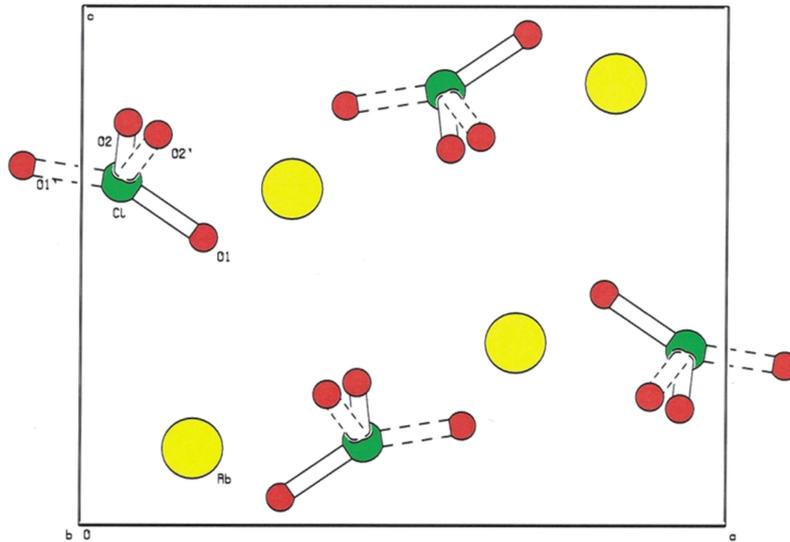


Abbildung 5 Rb Cl O3 (HTM) Projektion auf (010)

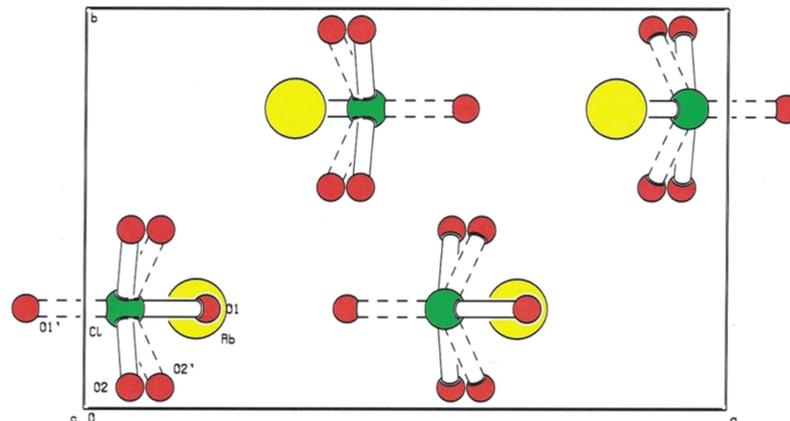


Abbildung 6 Rb Cl O3 (HTM) Projektion auf (001)

$a=9.37$ ,  $b=5.89$ ,  $c=7.61$ , Rg P n m a  
 Rb gelb, Chlor grün, Sauerstoff rot,  
 die gestrichelte Position der Chloratgruppe  
 ist zu 20% vertreten

K Cl O3 (HTM) und Rb Cl O3 (HTM) haben zwar die gleiche Raumgruppe (Pcmn geht durch a-c-Achsenvertauschung in Pnma über), aber verschiedene Strukturen, wie man bereits an den stark unterschiedlichen Achsenverhältnissen ablesen kann. Andererseits können beide vom NaCl-Typ hergeleitet werden. Vom K Cl O3 (HTM) kommt man mit der Matrix  $\begin{pmatrix} 2 & -2 & 0 \\ 2 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$  zur 8fachen pseudokubisch flächenzentrierten Zelle, vom Rb Cl O3 (HTM) mit der Matrix  $\begin{pmatrix} 1 & -2 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$ .

C) Cs Cl O3

Vom Cs Cl O3 waren zur Zeit unserer Untersuchungen nur die Gitterkonstanten bei Raumtemperatur und das Pulverdiagramm bekannt, aus denen man schließen konnte, dass Cs Cl O3 isotyp zu Rb Cl O3 ist. Wir haben deshalb eine Einkristallstrukturanalyse bei RT durchgeführt. Auf einem Zweikreisdiffraktometer wurden 1656 Reflexe gemessen,  $2\theta_{\max}=101^\circ$ ,  $-13 \leq h \leq 13$ ,  $-13 \leq k \leq 13$ ,  $-2 \leq l \leq 7$ . Eine Gitterkonstantenverfeinerung war auf diesem Diffraktometer nicht möglich. Lp- und Absorptionskorrektur mit SHELX76, gemittelt 316 Reflexe, F-Werte,  $R_{\text{int}}=0.03$ , Verfeinerung mit SHELXL. Das Ergebnis ist in Tab. 9 aufgelistet,  $R_1=0.028$ ,  $wR_2=0.054$ .

Tabelle 9 Strukturparameter des Cs Cl O3 bei Raumtemperatur  
Gitterkonstanten von Swanson [40] 6.424, 6.424, 8.254, 90, 90, 120, Rg R3m

	x	y	z	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cs	0	0	0	0.0233	0.0233	0.0356	0.0000	0.0000	0.0117
Cl	0	0	0.4652(4)	0.0224	0.0224	0.0205	0.0000	0.0000	0.0112
O	0.1237(3)	-0.1237	0.3979(10)	0.0324	0.0324	0.0532	-0.0031	0.0031	0.0208

Abstände und Winkel

Cl-O 1.484(4) Å (3\*), O-O 2.384(3) Å (3\*), Cs-O 3.22-3.29 Å (9 Werte),  
O-Cl-O 106.9(4)° (3\*)

In Abb. 7 wird die Elementarzelle des Cs Cl O3 in der rhomboedriscen Aufstellung gezeigt.

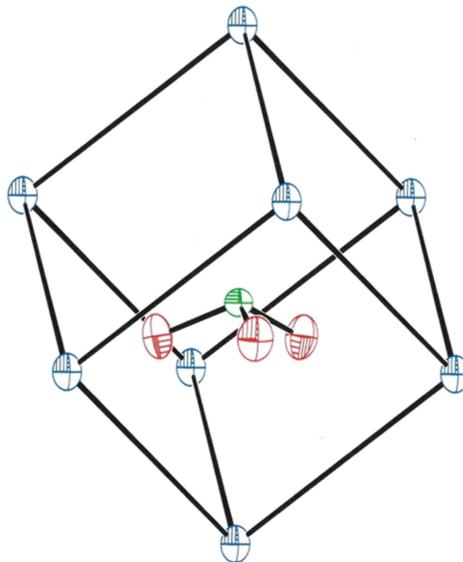


Abbildung 7 Die rhomboedrische Elementarzelle des Cs Cl O3 (RTM)  
 $a = 4.618 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 88.14^\circ$   
Cs blau, Cl grün, O rot

Folgende Strukturdaten wurden in der Crystallography Open Database (COD) hinterlegt :

K	Cl O3	(TTM)	415 K	COD 3000225
K	Cl O3	(HTM)	296 K	COD 3000226
Rb	Cl O3	(HTM)	600 K	COD 3000227
Cs	Cl O3	(RTM)	298 K	COD 3000228

Es sei noch erwähnt, dass die Bromate von K, Rb, Cs bei Normalbedingungen alle isotyp zum Rb Cl O3 und Cs Cl O3 sind [42].

K Cl O3 fällt heraus, aber eine Hochdruckmodifikation dieser Verbindung gibt es ebenfalls in Rg R3m [32].

Tab. 10 gibt eine Übersicht der Daten der rhomboedrischen Zellen (Z = 1).

Tabelle 10 Gitterkonstanten der Bromate und Chlorate bei RT

Verbindung	Rg	a	$\alpha$	$V_1$	$\Delta V$	
Cs Br O3	R3m	4.653	88.75	100.7		[42]
					10.3	
Rb Br O3	R3m	4.491	87.62	90.4		[42]
					5.2	
K Br O3	R3m	4.410	85.96	85.2		[42]
Cs Cl O3	R3m	4.618	88.14	98.3		[40]
					10.7	
Rb Cl O3	R3m	4.449	86.42	87.6		[39]
					5.5	geschätzt
K Cl O3		?	?	82.1		hypothetisch
K Cl O3	R3m	4.273	85.2	77.2		10 kbar [32]
K Cl O3	P21/m			87.0		diese Arbeit
K Cl O3	Pcmm			86.8		diese Arbeit

Überträgt man die Volumenunterschiede der Bromate auf die Chlorate, erhält man ein Volumen von ca. 82 für K Cl O3 in der hypothetischen R3m-Struktur. Die realen Strukturen des K Cl O3 haben bei Normaldruck ein deutlich höheres Volumen von ca. 87 Å<sup>3</sup>/Formeleinheit. Es liegt nahe anzunehmen, dass das kleine Volumen der R3m-Struktur beim Kaliumchlorat nur unter Hochdruck möglich ist.

Den beiden Verbindungsreihen gemeinsam ist, dass die Elementarzellen zum Cs hin in Richtung kubisch gehen. Die R3m-Strukturen in Tab. 10 können vom Cs Cl -Typ abgeleitet werden [43].

## Danksagung

Die in dieser Arbeit genannten Messungen erfolgten in den Jahren 1979 bis 1985. Wir danken Herrn Prof. Dr. H. J. Berthold für die Unterstützung und Förderung dieser Arbeit.

Erste Rechnungen wurden mit SHELX76 ausgeführt, später wiederholte Verfeinerungsrechnungen mit SHELXL97 [37], für die Strukturbilder wurde PLATON [36] benutzt.

Mittel des Rechenzentrums (RRZN) wurden in Anspruch genommen. Besonders die Verarbeitung der vom Zweikreisdiffraktometer ausgegebenen Lochstreifen war aufwändig.

Wieland Wartchow hat die ursprüngliche Textdatei mit MS-WORD bearbeitet und für die Überführung ins PDF-Format gesorgt.

## Abkürzungen

CIF	Crystallographic Information File
COD	Crystallography Open Database
GSK	Guinier-Simon-Kamera [34]
HTM	Hochtemperaturmodifikation
NBS	National Bureau of Standards (USA) Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns
R & L	Ramachandran und Lonoppan [28]
Rg	Raumgruppe (Hermann-Mauguin-Symbol)
RRZN	Regionales Rechenzentrum für Niedersachsen in Hannover
RT	Raumtemperatur, 293 - 299 K
RTM	Raumtemperaturmodifikation
TTM	Tiefemperaturmodifikation
V, Vol	Volumen der Elementarzelle in Å <sup>3</sup>
V <sub>1</sub>	Volumen der Formeleinheit
Z	Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle

## Literatur

- [ 1] O. A. Neumüller, Römpps Chemie-Lexikon, Bd. 1, 8. Aufl., Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, S.714 (1979)
- [ 2] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie#N, Bd. Cl, Syst.-Nr. 6, 8. Aufl. Verlag Chemie GmbH, Berlin, S.334 (1933)
- [ 3] J. Thomsen, J. prakt. Chem. Serie 2, 11, 133 (1875)
- [ 4] M. Berthelot, Annales de chimie et de physique, 5. Serie, 10, 377 (1877).
- [ 5] G. G. Stokes, Proc. Royal Soc. London, 38, 174 (1885)
- [ 6] Lord Rayleigh, Phil. Magazin, Serie 5, 26, 241 (1888)
- [ 7] Lord Rayleigh, Phil. Magazin, Serie 5, 26, 256 (1888)
- [ 8] S. C. Sirkar, Indian J. Phys. 5, 337 (1930)
- [ 9] H. G. Madan, Nature, 34, 66 (1886),  
On the effect of heat in changing the structure of  
crystals of potassium chlorate
- [10] P. Fischer, Neues Jahrb. für Mineralogie, Geologie  
und Paläontologie, Beilageband 32, 31 (1911)
- [11] Brooke, Annals of Philos. 21, 451 (1822)
- [12] E. Mallard, Bull. Soc. Mineral. France, 7, 349 (1884)
- [13] C. F. Rammelsberg, Handbuch der kristallographischen  
Chemie, Berlin, S.137 (1855)
- [14] A. Ries, Z. Krist. 41, 243 (1905),  
Über einige Salze der Chlor-, Brom- und Jodsäure
- [15] W. H. Zachariasen, Skrifter Norske Videnskaps. Akad.  
Oslo, 1. Mat.-Naturv. Kl. Nr. 4, 82 (1928),  
Z. Krist. 71, 501 (1929),  
The Crystal Structure of Potassium Chlorate
- [16] A. Ievin's, Ja. Ozol, Doklady Akad. Nauk SSSR, 91(3), 527 (1953)
- [17] H. E. Swanson, M. C. Morris, E. H. Evans, L. Ulmer,  
NBS Monograph 25, Section 3, 42-43 (1964)
- [18] A. K. Ramdas, Proc. Ind. Akad. Sciences, 35, 249 (1952)
- [19] A. K. Ramdas, Proc. Ind. Akad. Sciences, 36, 55 (1952)
- [20] C. Shantakumari, Proc. Ind. Akad. Sciences, 32, 177 (1950)
- [21] C. Rocchiccioli,  
Comptes Rendus Hebd. Seances Acad. Sciences, 242, 2922 (1956)
- [22] H. Zeldes, R. Livingston, J. Chem. Phys. 26(5), 1102 (1957)

- [23] C. Aravindakshan, Z. Krist. 111, 35 (1958),  
An accurate redetermination of the structure of  
potassium chlorate, K Cl O<sub>3</sub>
- [24] J. G. Bower, R. A. Sparks, K. N. Trueblood, P. B.  
Report 139 994; ASTIA Doc.-Nr.: DAD 210, 386 (1959)
- [25] J. W. Bats, Acta Cryst. B34, 1679 (1978),  
A Refinement of Potassium Chlorate
- [26] J. Danielsen, A. Hazell, F. K. Larsen, Acta Cryst. B37, 913 (1981),  
The Structure of Potassium Chlorate at 77 and 298 K
- [27] M. A. Lonappan, Proc. Phys. Soc. London, B68, 75 (1955)
- [28] G. N. Ramachandran, M. A. Lonappan, Acta Cryst. 10, 281 (1957),  
The Structure of High-Temperature Potassium Chlorate
- [29] V. K. Wadhawan, Acta Cryst. A36, 851-856 (1980),  
Is Potassium Chlorate a Ferroelastic ?
- [30] P. W. Bridgman, Proc. American Acad. Arts Sciences, 51(2), 55 (1915)
- [31] W. F. T. Pistorius, J. Chem. Physics, 52, 1009 (1970)
- [32] W. F. T. Pistorius, J. Chem. Physics, 56(12), 6263 (1972),  
Lattice constants of high pressure K Cl O<sub>3</sub>
- [33] LCLS, lattice constants least squares, program of C. W. Burnham,  
Carnegie Inst. Wash. Year Book 61, 132-135 (1962).  
Wir danken Prof. K. Viswanathan, Hannover, später Braunschweig,  
für die Überlassung einer Kopie des Programms.
- [34] A. Simon, J. Appl. Cryst. 3, 11-18 (1970),  
Eine Methode zur Untersuchung ..... nach der Guinier-Methode.  
Die Kamera wurde von der Fa. Enraf-Nonius in Delft gebaut.
- [35] Fa. Stoe & Cie, Darmstadt, Zweikreisdiffraktometer (1975),  
Vierkreisdiffraktometer AED2 (1983)
- [36] PLATON, by A. L. Spek, Acta Cryst. A46, Suppl. C-34 (1990)
- [37] SHELX76, SHELXL97, G. Sheldrick, Refinement Programs
- [38] V. Gomis, S. Garcia-Blanco, An. Soc. Esp. Fis. Quim. 47A, 95-100  
(1951)
- [39] G. Brunton, Mat. Res. Bull. 8, 791-794 (1973),  
The Absolute Configuration of Rb Cl O<sub>3</sub>
- [40] H. E. Swanson et al., NBS Circular 539, Vol.8, p.20,47 (1959)
- [41] B. Kruska, R. Wartchow, H. J. Berthold, unveröffentlichte Daten
- [42] M. Szafranski, K. Stahl, Z. Krist. 209, 491-494 (1994)
- [43] R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, Vol.2, p.381-385