

# XXIX. Die Kristallstruktur der Alaune<sup>1)</sup>.

Von

Ralph W. G. Wyckoff in Washington.

(Mit 40 Textfiguren.)

## Einleitung.

Neben einigen früheren Messungen an Laue-Aufnahmen<sup>2)</sup> ist eine eingehende spektrometrische Studie<sup>3)</sup> über die Kristallstruktur von vier Alaunen (des Kali-Aluminium-, Kali-Chrom-, Ammonium-Aluminium-, und Ammonium-Eisenalauns) ausgeführt worden. Auf Grund dieser Messungen wurde eine relativ komplizierte Struktur abgeleitet. Da in der vorgeschlagenen Atom-anordnung die Sulfatgruppe ihre Identität einzubüßen scheint, ist eine weitere Struktur<sup>4)</sup>, die auf denselben Daten fußt, in Vorschlag gebracht worden. Deren Atomaufbau entspricht der Raumgruppe  $T_h^2$ .

Im Laufe einiger Messungen, welche der Autor an einer Laue-Aufnahme des Kali-Aluminiumalauns ausführte, ergaben sich Daten, die darauf hinwiesen, daß eher  $T_h^6$  als  $T_h^2$  die gesuchte Raumgruppe ist. Angesichts des definitiven Charakters der spektrometrischen Beobachtungen ergab sich die Notwendigkeit, festzustellen, ob in ihnen schon Fehler enthalten sind, oder ob der Verwendung der Kennzeichen kubischer Raumgruppen<sup>5)</sup> größere Einschränkungen, als bis jetzt für nötig gehalten wurden, aufzuerlegen seien. Die nachfolgende Untersuchung von Laue- und Spektralaufnahmen an Kali- und Ammonium-Aluminiumalaun sind unternommen worden, um diese Frage zu klären.

Daten über Laue-Diagramme und spektrographische Aufnahmen. Aus kristallographischen Tatsachen geht für die Alaune die

1) Eine kurze Besprechung dieser Struktur erscheint ebenfalls in dem American Journal of Science.

2) T. Terada, Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo **7** (1944), 290.

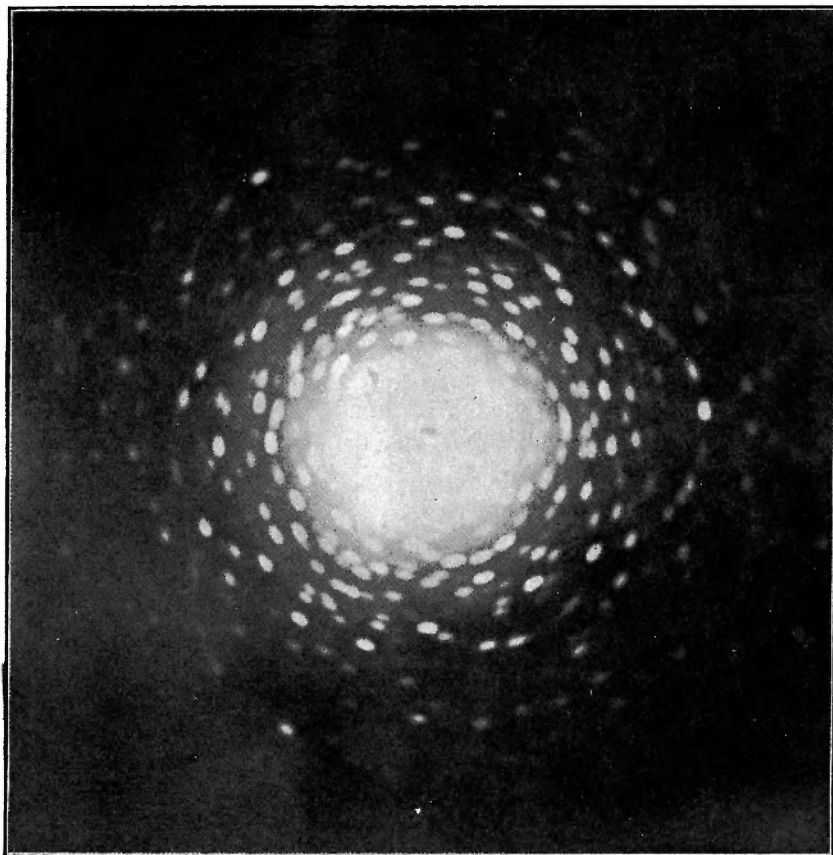
3) L. Vegard und H. Schjelderup, Ann. d. Physik **54** (1917), 146.

4) P. Niggli, Physik. Zeitschr. **19** (1918), 225.

5) Ralph W. G. Wyckoff, Am. Journ. Sci. **4** (1922), 175.

Symmetrie der paramorph hemiedrischen Klasse des kubischen Systems hervor. Figur 4 zeigt eine praktisch symmetrische Laue-Aufnahme von Kali-Aluminiumalaun, bei deren Aufnahme die Röntgenstrahlen normal auf eine Oktaederfläche einfielen. Der hemiedrische Charakter der Photographie ist sofort ersichtlich; die Kristallklasse, welche die Symmetrie der Atomanordnung

Fig. 4.

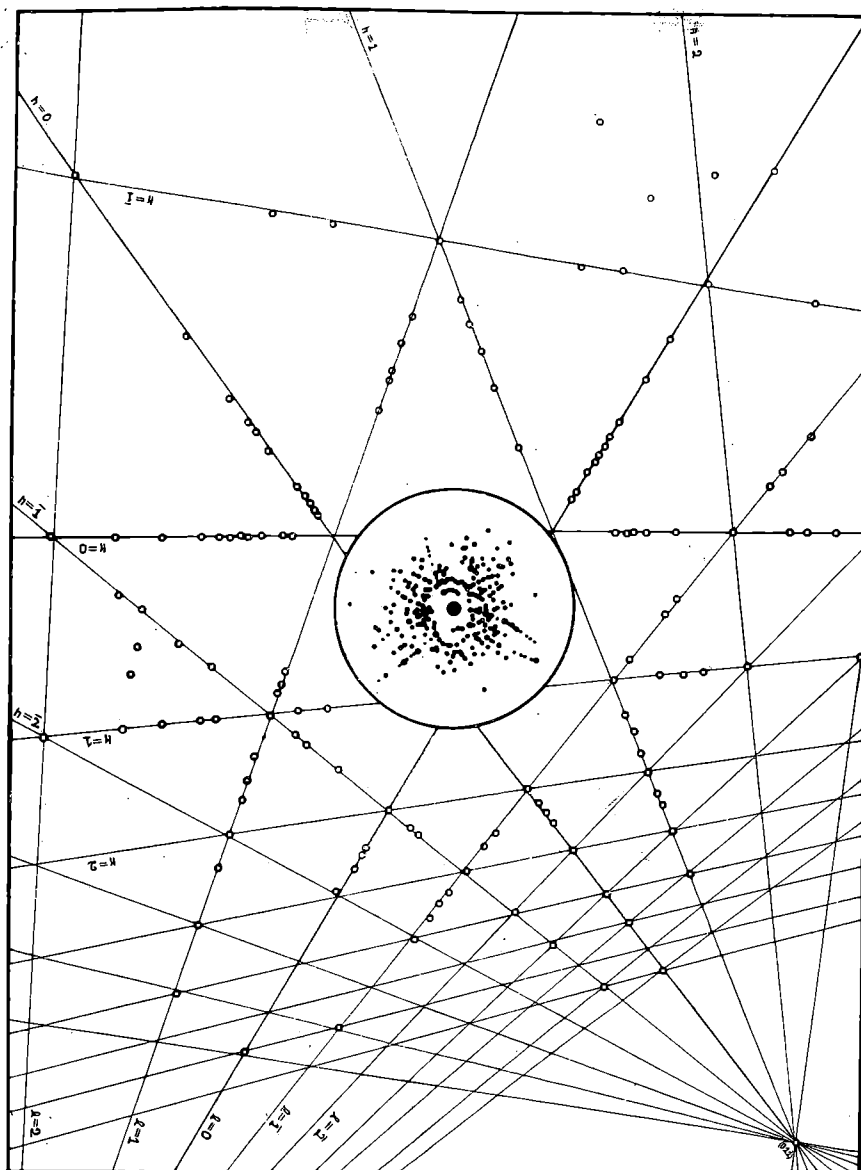


Abzug einer nach (114) praktisch symmetrischen Laue-Aufnahme des Kali-Aluminiumalauns.

in diesem Alaun wiedergibt, muß daher entweder  $T$  oder  $T_h$  sein. Eine Unterscheidung<sup>1)</sup> zwischen verschiedenen Raumgruppen dieser Symmetrieklassen muß aus dem Studium der Reflexionen an Ebenen mit einem Index  $= 0$

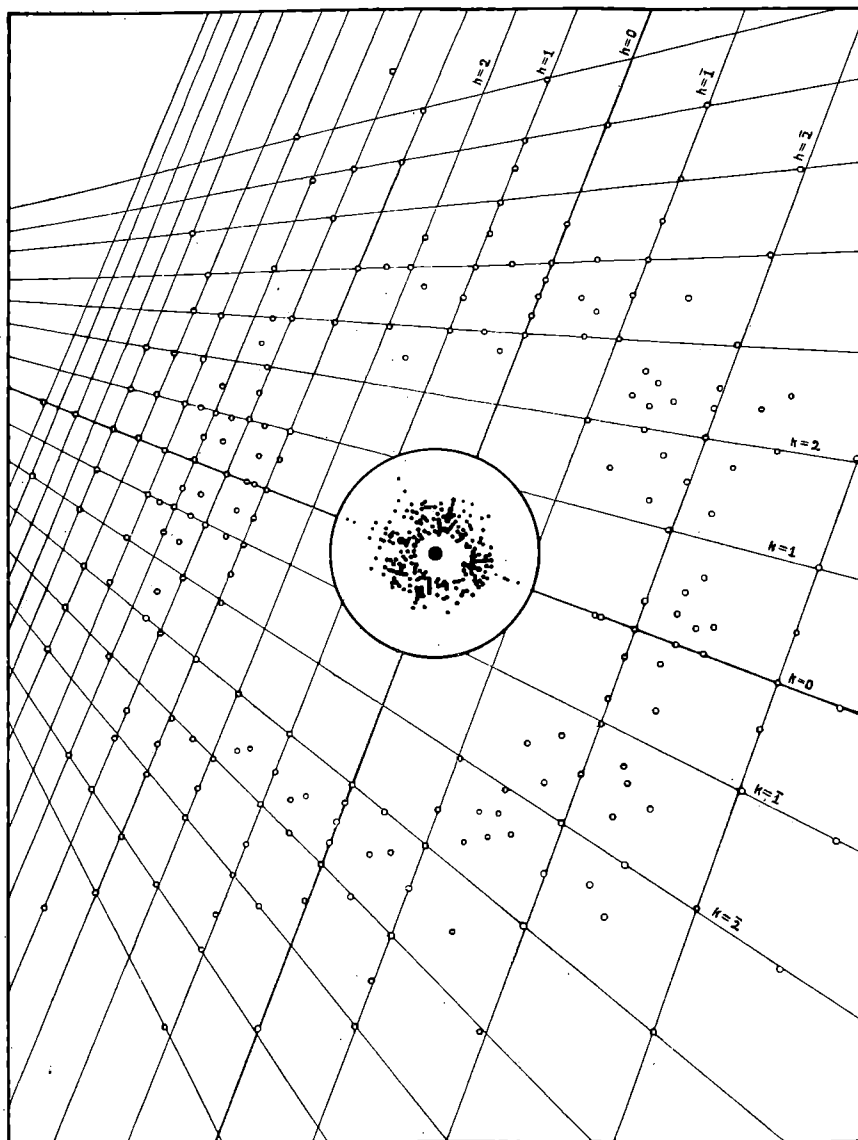
<sup>1)</sup> Ralph W. G. Wyckoff, op. cit. P. Niggli, »Geometr. Krist. Diskont.« Leipzig 1919. Tab. S. 482.

Fig. 2.



Gnomonische Projektion einiger der Reflexionen in einer Laue-Aufnahme des Ammonium-Aluminiumalauns nach (111). Alle Ebenen mit einem Index = 0 sind in der zentralen Wiedergabe des Laue-Diagramms enthalten. Diese Projektion mit den Daten der Tabelle II stellt eine approximative Wiedergabe der Originaldaten dar.

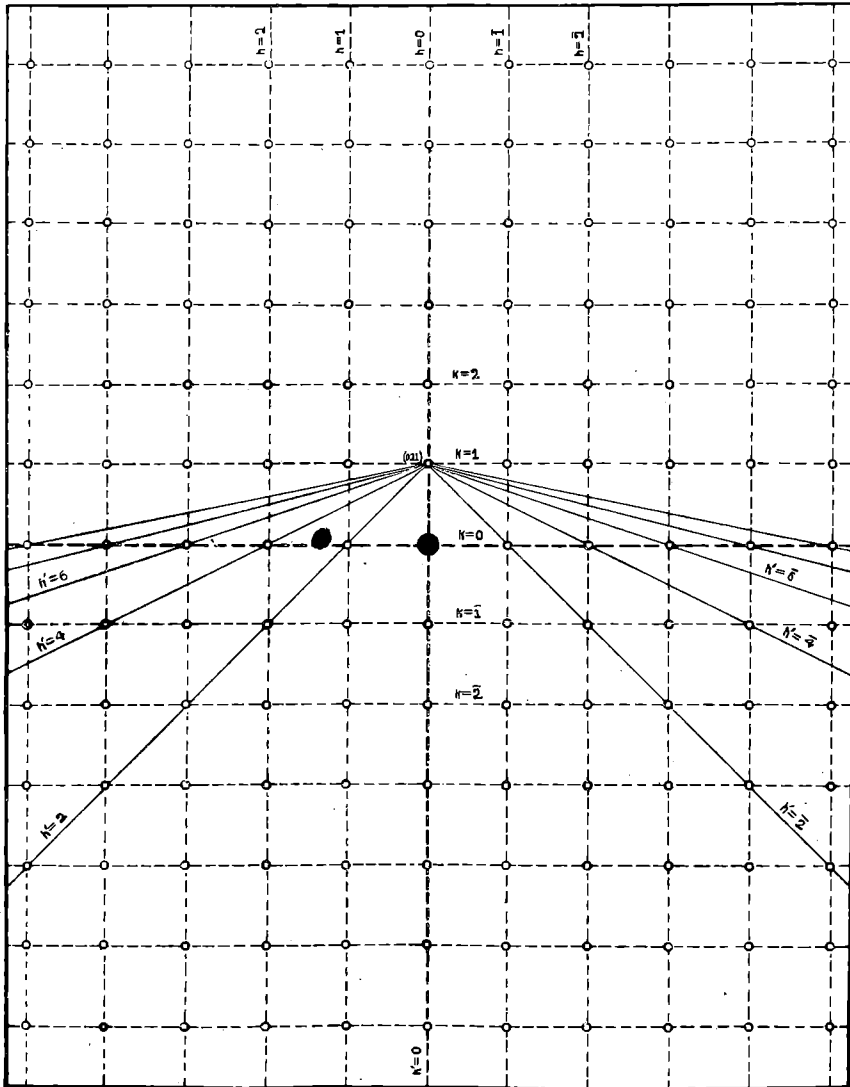
Fig. 3.



Gnomonische Projektion einiger der Reflexionen in einer Laue-Aufnahme nach (100) des Kali-Aluminiumalauns. Alle Ebenen mit einem Index  $= 0$  sind in der zentralen Reproduktion eingezeichnet.

möglich sein. Für die der Raumgruppe  $T_h^2$  zugehörigen Atomanordnungen werden Reflexionen ungerader Ordnung an Flächen der Formen  $\{0hl\}$  mit geradem  $h$  und ungeradem  $l$  ausbleiben. Anordnungen, die von  $T_h^6$  ableitbar

Fig. 4.

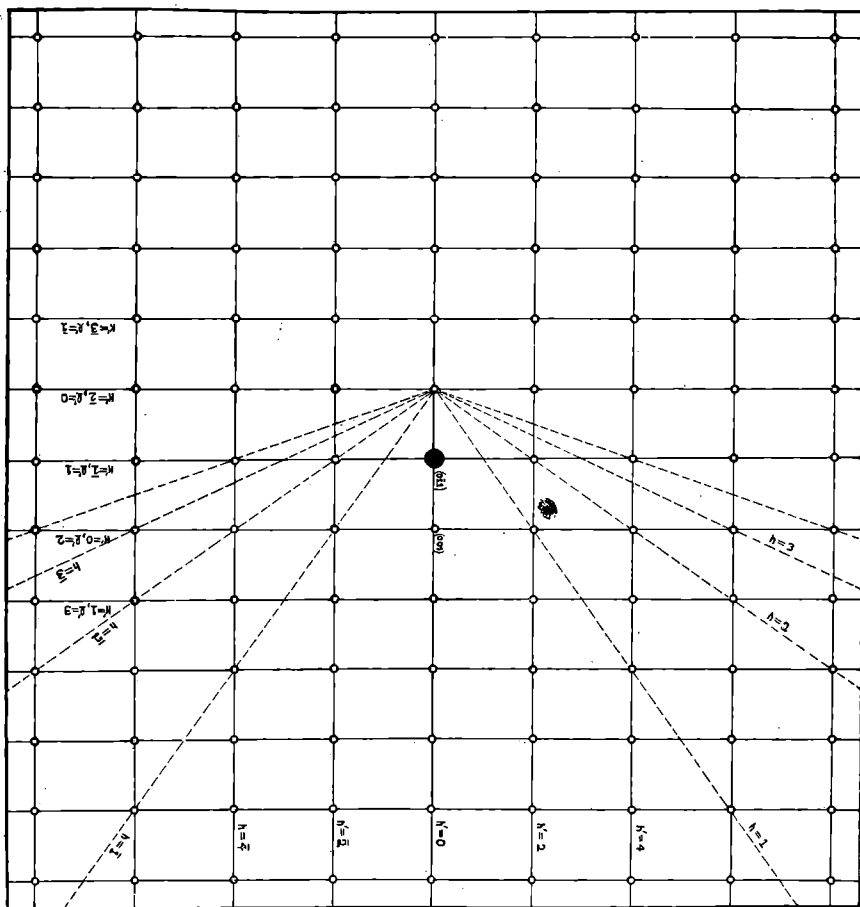


Einfaches kubisches Netz nach (100). In dem symmetrischen gnomonischen Netz nach (110) der Figur 5 konvergieren die punktierten parallelen Linien gegen den Punkt  $(0\bar{1}0)$ , währenddem die ausgezogenen Linien der Figur 4, welche gegen  $(011)$  konvergieren, einander parallel werden.

sind, werden indessen Reflexionen ungerader Ordnung an Flächen der Formen  $\{0hl\}$  mit  $h$  sowie  $l$  ungerade entbehren.

Gesammelt wurden ebenfalls Daten an zwei Laue-Diagrammen des Ammonium-Aluminiumalauns, bei deren Aufnahme die Röntgenstrahlen unter

Fig. 5.



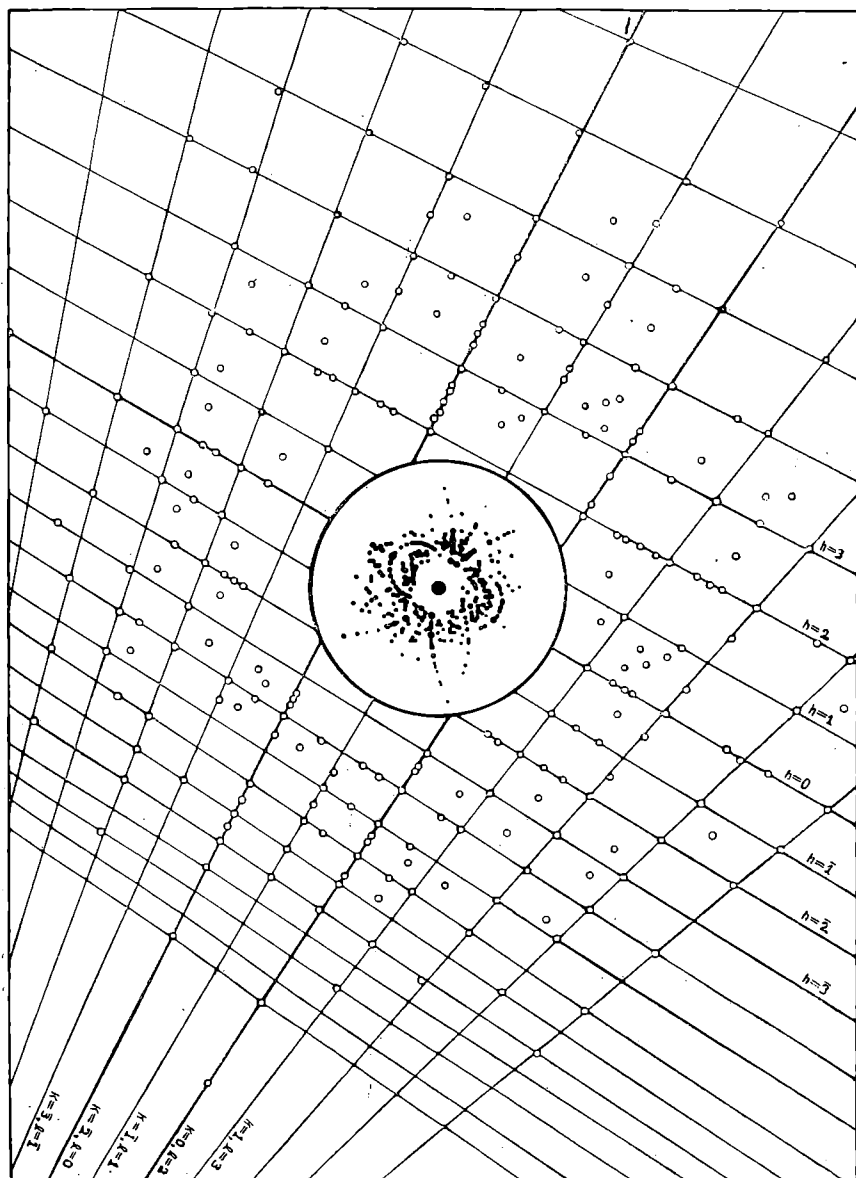
Symmetrisches gnomonisches Netz nach (110).

kleinem Winkel zur Normalen der (111) Fläche geneigt waren<sup>1)</sup>. Diese Photographien wurden unter Zuhilfenahme der üblichen<sup>2)</sup> gnomonischen

1) Eine (111) Photographie des Kali-Chromalauns, die ebenfalls studiert wurde, ergab ähnliche Resultate.

2) F. Rinne, Ber. Verh. K. Sächs. Ges. **67** (1915), 303.

Fig. 6.



Gnomonische Projektion einiger der Reflexionen in einer Laue-Aufnahme nach (440) des Kali-Aluminiumalauns. Alle Ebenen mit einem Index  $= 0$  sind in der zentralen Reproduktion wiedergegeben.

Projektion<sup>1)</sup> analysiert. Die Zuordnung von Indizes in der (110) Photographie kann wie folgt geschehen. Wird das symmetrische Punktnetz (100) der Figur 4 derart rotiert, daß der Punkt (011) in das Zentrum der Projektion zu liegen kommt, so verschiebt sich (011) nach unendlich. Folglich werden alle Zonenlinien, welche von Punkten ( $h0l$ ) gegen (011) konvergieren, also die dünn ausgezogenen Linien von Figur 4, in der rotierten Projektion einander parallel, und senkrecht zur Geraden  $k = 0$  liegen. Aus dieser gleichen Figur 4 geht hervor, daß mit (011) als Konvergenzpunkt die vertikalen Richtlinien der gedrehten Projektion, sowohl die  $k$ - wie auch die  $l$ -Koordinaten definieren. Das so durch Drehung des kubischen Netzes erhaltene symmetrische (110) Netz zeigt Figur 5. Dieses Netz läßt sich ohne weiteres auf die Projektionen symmetrischer Laue-Diagramme nach (110) anwenden. Für eine geeignete Photographie können einige Punkte zu dieser symmetrischen Lage als Ausgangspunkt zurück rotiert werden, sollte sich ein solches Vorgehen als notwendig erweisen. Das gnomonische Netz, das bei der Drehung dieser Projektion benutzt wird, ist bereits beschrieben worden<sup>2)</sup>. Ein ähnliches Verfahren kann auch für (111) Photographien zur Anwendung gelangen.

In der Wiedergabe dreier dieser Projektionen, wie sie die Figuren 2, 3 und 6 zeigen, sind alle Flecke aufgenommen worden, welche Flächen mit einem Index = 0 zukommen. Die Abstände, wie sie entweder aus den noch zu beschreibenden spektrometrischen oder spektrographischen Messungen hervorgehen, in Verbindung mit bekannten Werten der Dichte, zeigen, daß entweder 4 oder 32 Alaunmoleküle im Elementarwürfel enthalten sein müssen. Die bei diesem Experimente in der Röntgenröhre zur Anwendung gelangende Spannung erzeugte Wellen, von denen die kürzesten eine Länge von etwa 0,25 AE. besaßen. Wird die Kantenlänge des kleineren Elementarwürfels zur Berechnung von  $n\lambda$  benutzt, so ergeben sich keine, die kleiner wären als 0,25 AE. Daher darf geschlossen werden, daß eher 4 als 32 chemische Moleküle im Elementarwürfel enthalten sind, und daß alle Reflexionen bis  $n\lambda = 0,50$  AE. sicherlich erster Ordnung sind. Einen Einblick in die notwendigen Originaldaten gewähren die gnomonischen Projektionen und die Tabellen I—IV<sup>3)</sup>.

1) Ralph W. G. Wyckoff, Am. Journ. Sci. **50** (1920), 317.

2) H. Hilton, Mineralogical Mag. **14** (1904), 48; Ralph W. G. Wyckoff, Am. Journ. Sci. **50** (1920), 317.

3) Es bedeuten: *ab* (absent) = abwesend, *f* (faint) = schwach, *m* (medium) = mittel, *s* (strong) = stark.



Tabelle I.

Daten über das Laue-Diagramm Nr. 3, aufgenommen an der Fläche (111)  
des  $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ .

Fläche	Entfernung	Intensität	$n\lambda$	Form
0 $\bar{1}$ 7	4,62 cm	<i>ab</i>	0,463	047
0 $\bar{5}$ 9	4,74	<i>ab</i>	,388	059
0 $\bar{6}$ 11	4,82	<i>ab</i>	,333	0 6 11
$\bar{6}$ 0 11	2,25	<i>f</i>	,402	0 11 6
$\bar{5}$ 09	2,20	<i>ab</i>	,480	095
$\bar{5}$ 70	2,00	<i>ab</i>	,530	057
$\bar{7}$ 90	4,62	<i>ab</i>	,329	079
$\bar{5}$ 60	4,32	<i>m</i>	,396	056
07 $\bar{5}$	2,03	<i>ab</i>	,537	075
09 $\bar{7}$	4,68	<i>ab</i>	,337	097
80 $\bar{5}$	4,86	<i>f</i>	,452	058
12 0 $\bar{7}$	2,15	<i>f</i>	,350	0 7 12
11 $\bar{6}$ 0	4,85	<i>f</i>	,339	0 11 6
9 $\bar{5}$ 0	4,80	<i>ab</i>	,400	095
7 $\bar{4}$ 0	4,70	<i>f</i>	,482	074

Tabelle II.

Daten über das Laue-Diagramm Nr. 4, aufgenommen an der Fläche (111)  
des  $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ .

Fläche	Entfernung	Intensität	$n\lambda$	Form
80 $\bar{5}$	2,15 cm	<i>f</i>	0,513	058
09 $\bar{7}$	2,40	<i>ab</i>	,468	097
07 $\bar{6}$	4,95	<i>m</i>	,482	076
$\bar{7}$ 12 0	3,42	<i>f</i>	,511	0 7 12
$\bar{7}$ 90	4,95	<i>ab</i>	,391	079
$\bar{5}$ 60	4,65	<i>m</i>	,485	056
$\bar{4}$ 07	4,60	<i>f</i>	,458	074
$\bar{4}$ 0 13	3,60	<i>f</i>	,540	0 13 4
0 $\bar{3}$ 7	4,95	<i>ab</i>	,583	037
04 $\bar{9}$	4,80	<i>ab</i>	,449	049
15 $\bar{4}$ 0	3,90	<i>f</i>	,500	0 15 4
08 $\bar{7}$	4,85	<i>ab</i>	,400	087
$\bar{6}$ 70	4,50	<i>ab</i>	,378	067
7 $\bar{4}$ 0	4,50	<i>f</i>	,431	074
5 $\bar{3}$ 0	4,27	<i>ab</i>	,510	053
$\bar{5}$ 08	4,33	<i>ab</i>	,330	085

Tabelle III.

Daten über das Laue-Diagramm Nr. 2, aufgenommen an der Fläche (100)  
des  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ .

Fläche	Entfernung	Intensität	$n\lambda$	Form
12 0 1	1,96 cm	<i>m</i>	0,371	0 1 12
11 0 1	2,05	<i>ab</i>	,422	0 1 11
10 0 1	2,15	<i>f</i>	,485	0 1 10
904	2,25	<i>ab</i>	,557	019
13 0 2	2,80	<i>ab</i>	,465	0 2 13
0 $\overline{13}$ 4	3,28	<i>f</i>	,503	0 13 4
0 $\overline{15}$ 4	2,75	<i>f</i>	,384	0 15 4
0 $\overline{11}$ 2	1,75	<i>ab</i>	,361	0 11 2
0 $\overline{7}$ 1	1,30	<i>ab</i>	,431	071
$\overline{11}$ 0 3	1,65	<i>ab</i>	,335	0 3 11
0 15 4	2,90	<i>f</i>	,402	0 15 4
0 13 3	2,53	<i>ab</i>	,417	0 13 3
0 11 2	1,95	<i>ab</i>	,400	0 11 2
071	1,53	<i>ab</i>	,502	071
081	1,34	<i>ab</i>	,387	081

Tabelle IV.

Daten über das Laue-Diagramm Nr. 4, aufgenommen an der Fläche (110)  
des  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ .

Fläche	Entfernung	Intensität	$n\lambda$	Form
$\overline{11}$ $\overline{6}$ 0	3,30 cm	<i>f</i>	0,554	0 11 6
7 $\overline{2}$ 0	1,42	<i>f</i>	,458	072
904	2,45	<i>ab</i>	,554	049
702	1,40	<i>ab</i>	,452	027
0 7 12	2,57	<i>m</i>	,409	0 7 12
058	2,22	<i>f</i>	,531	058
$\overline{14}$ 0 5	3,35	<i>f</i>	,473	0 5 14
$\overline{11}$ 0 2	1,95	<i>ab</i>	,400	0 2 11
804	1,50	<i>m</i>	,434	018
704	1,65	<i>ab</i>	,540	017
$\overline{11}$ $\overline{2}$ 0	2,00	<i>ab</i>	,411	0 11 2
5 $\overline{1}$ 0	2,15	<i>ab</i>	,566	051
$\overline{15}$ $\overline{4}$ 0	2,70	<i>f</i>	,382	0 15 4
$\overline{13}$ $\overline{4}$ 0	3,02	<i>f</i>	,476	0 13 4
0 $\overline{75}$	1,88	<i>ab</i>	,501	075
097	1,45	<i>ab</i>	,297	097
054	1,30	<i>f</i>	,478	054

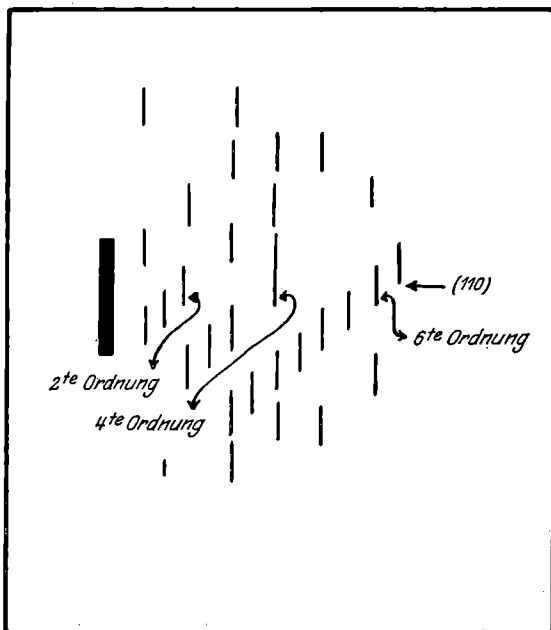
Aus diesen Tabellen, die alle auf Flächen mit einem Index  $= 0$  sich beziehenden Ergebnisse umfassen, geht hervor, daß, obschon Flächen  $(k0l)$  zugegen sind, weder von  $(0kl)$  noch von Flächen mit zwei ungeraden Indizes irgendwelche Wirkungen aufgefunden wurden. Das sind die Verhältnisse, wie sie die Raumgruppe  $T_h^6$  erfordert. Daten über andere Ebenen sind für diese Untersuchung nicht direkt erforderlich, weshalb nicht alle Flecke, die in der Laue-Aufnahme in Erscheinung treten, auch in den Projektionen wiedergegeben sind.

Die gemessenen Intensitäten der Reflexionen an der Fläche  $(110)$  des Kali- und des Ammonium-Aluminiumalauns, wie sie sich spektrometrisch<sup>1)</sup> ergaben, seien folgendermaßen zusammengestellt.

Kristall	Intensität an $(110)$ in Abhängigkeit von der Ordnungszahl							
	$n = 1$	2	3	4	5	6	7	8
$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	9	100	38	30	0	44	0	20
$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	6	100	50	34	3	53	3	24

Handelt es sich um die Raumgruppe  $T_h^6$ , wie es die Laue-Diagramme andeuten, werden naturgemäß keine Reflexionen ungerader Ordnung an diesen Flächen entstehen. Es wurden ferner an beiden Alaunen spektrographische Beobachtungen gemacht, mit  $(110)$  als hauptreflektierender Fläche, mit dem Zwecke, derartig große Reflexionen ungerader Ordnung unter den spektrometrischen Ergebnissen aufzuklären. Figur 7 zeigt eine Pause des Spektrums, das zustandekommt, wenn ein Ammonium-Aluminium-Alaunkristall um einen Winkel von  $20^\circ$  gedreht wird, ausgehend von der Lage, in welcher die  $(110)$  Fläche parallel den durch den Spalt

Fig. 7.

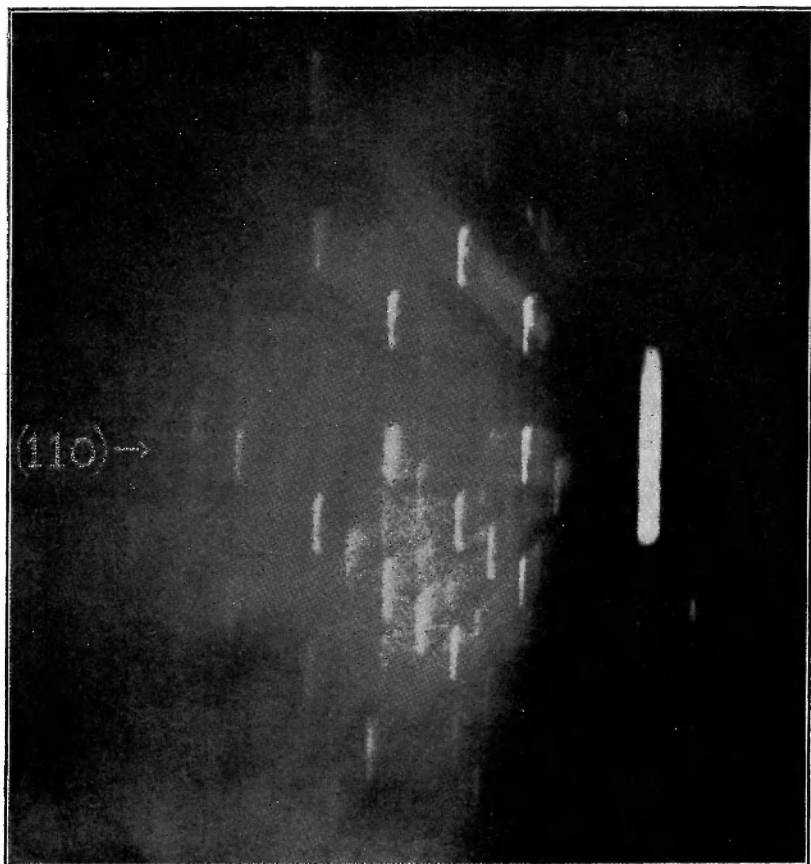


Wiedergabe einer Spektralphotographie nach  $(110)$  des Ammonium-Aluminiumalauns. Nur die  $K$ -alpha Linien des Molybdäns sind reproduziert worden. Der Kristall wurde so aufgesetzt, daß die Flächennormalen der zwei  $(111)$ -Ebenen, die der reflektierenden  $(110)$ -Ebene benachbart sind, senkrecht zum Röntgenstrahl standen.

1) L. Vegard und H. Schjelderup, op. cit.

aus tretenden Röntgenstrahlen liegt. In dieser Photographie stand die Ebene, gelegt durch die Normalen zu den der hauptreflektierenden Fläche  $(110)$  benachbarten  $(111)$  Flächen, senkrecht zu der Umdrehungsachse. Es lassen sich keine Reflexionen ungerader Ordnung, herrührend von  $(110)$  in dieser Photographie feststellen. Vorhanden sind jedoch viele sekundäre Spektren bedeutender Intensität, und zwar liegen sie, wie ersichtlich z. T. direkt über

Fig. 8.

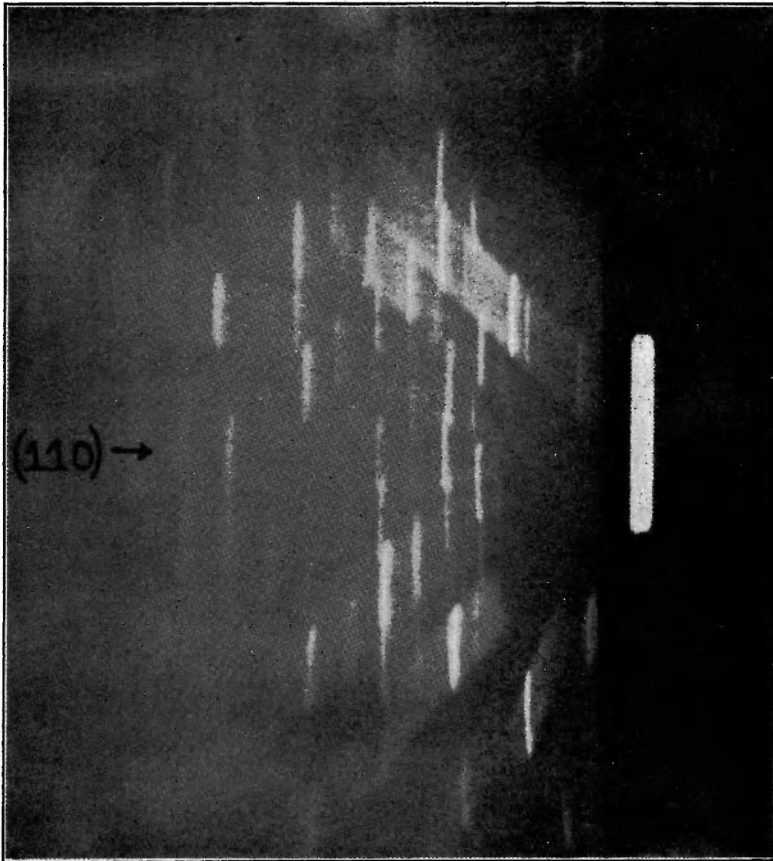


Eine Spektralphotographie mit Molybdänstrahlung, des Kali-Aluminiumalauns, mit der  $(110)$ -Ebene, als hauptreflektierende Fläche. Die Orientierung des Kristalls war die nämliche wie in der Figur 7.

und unter den Lagen, in denen Reflexionen ungerader Ordnung von  $(110)$  auftreten würden. So dürften wahrscheinlich bei den spektrometrischen Messungen Reflexionen von andern als nur der  $(110)$  Ebene in der Ionisationskammer aufgenommen worden sein, wobei die daraus sich ergebenden Resultate als von Reflexionen ungerader Ordnung des Hauptspektrums herrührend gedeutet

wurden. Eine ähnliche Photographie des Kali-Aluminiumalauns gibt Figur 8 wieder. Auch auf ihr liefert (110) keine Reflexionen ungerader Ordnung. Bei der Drehung des Kristalls um eine Achse senkrecht zur (110) Ebene werden Art und Lage der sekundären Spektren wechseln. Vermutlich werden aber Reflexionen an anderen Flächen die spektrometrischen Messungen an (110) stets mehr oder weniger stören.

Fig. 9.



Eine Spektralphotographie an der (110)-Ebene des Ammonium-Aluminiumalauns. Der Kristall ist im Vergleich zu den symmetrischen Lagen der Figuren 7 und 8 etwas um die Normale zur (110)-Fläche gewendet. Während der Umdrehung wurde die Nullage vom Kristall nicht wieder erreicht, so daß den Reflexionen unter kleinem Winkel keine Gelegenheit geboten wurde, auf die Platte einzuwirken.

So liefern die Alaune einen auffallenden praktischen Beleg dafür, daß die reine spektrometrische Technik außerstande ist, als zuverlässige Basis für Strukturbestimmungen an Kristallen zu dienen. Deutlicher noch als aus Figuren 7 und 8 geht dies aus der Figur 9 hervor.

Zur Herstellung dieses Spektrums wurde die Orientierung des Kristalls gleich gewählt wie im letzten Fall, nur, daß der Kristall etwas um die Normale zur (110) Fläche gewendet wurde; die Drehung umfaßte einen etwas größeren Winkel, der eine Rückkehr zur parallelen Lage zwischen Kristallfläche und Röntgenstrahl nicht zuließ. Die Reflexionen unter kleinen Winkeln sind daher nicht aufgenommen worden. Die große Anzahl von nicht zugehörigen Reflexionen, welche den üblichen Beobachtungen störend entgegentreten, fallen sofort auf. Einige der Flächen, welche in diesen Photographien sekundäre Spektren hervorrufen, sind identifiziert worden, und zwar nach der Methode<sup>1)</sup> mit dem früher beschriebenen gnomonischen Netz. Diese Untersuchung bestätigte, so weit sie ausgeführt wurde, die Einordnung in die Raumgruppe  $T_h^6$ .

#### Die Kristallstruktur der Alaune.

Die Abstände, die sich aus den spektrographischen Beobachtungen berechnen lassen, stimmen annäherungsweise mit den spektrometrisch bestimmten überein; neue genaue Messungen wurden keine gemacht. Da die Raumgruppe als  $T_h^6$  festgestellt worden ist, und 4 Moleküle der Zusammensetzung  $R'R''(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  im Elementarwürfel vorhanden sind, müssen die Atome dieser Alaune folgende Lagen haben<sup>2)</sup>:

$K$ oder $N$ Atome	$4b: 000; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2},$
$Al$ Atome	$4c: \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}00; 0\frac{1}{2}0; 00\frac{1}{2},$
$S$ Atome	$8h: uuu; u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \bar{u}; \bar{u}, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u;$ $\frac{1}{2} - u, \bar{u}, u + \frac{1}{2}; \bar{u}\bar{u}\bar{u}; \frac{1}{2} - u, u + \frac{1}{2}, u; u,$ $\frac{1}{2} - u, u + \frac{1}{2}; u + \frac{1}{2}, u, \frac{1}{2} - u.$

Sauerstoffatome der Sulfatreste: Da diese Raumgruppe keine 32-zähligen Punktlagen besitzt, können alle vier Sauerstoffatome der Sulfatreste nicht genau gleich sein. Eine annehmbare Struktur wird nicht erzielt, wenn alle vier als ungleichwertig angenommen werden, und auf den Körperdiagonalen des Elementarwürfels plaziert werden. Infolgedessen muß für acht dieser Sauerstoffatome die Anordnung  $8h$  gewählt werden (mit anderem  $u$ -Wert, als für Schwefel), während 24 gleichwertige Atome allgemeine Lagen des  $T_h^6$  besetzen. Es ist ersichtlich, daß in diesem Kristall drei der Sauerstoffatome der Sulfatgruppe gleichwertig sind und vom vierten abweichen. (Wie in dem von Niggli vorgeschlagenen Strukturbild.)

Wassermoleküle: In ähnlicher Weise müssen die 48 Sauerstoffatome des Wassers in zwei Gruppen geteilt werden, die je eine allgemeine Lage

1) Ralph W. G. Wyckoff, Am. Journ. Sci. 4 (1922), 193.

2) P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums (Leipzig, 1919); Ralph W. G. Wyckoff, Carnegie Institution of Washington, Publication Nr. 318 (1922).

des  $T_h^6$  in ihren gleichwertigen Stellen besetzen. Die Wasserstoffatome zerfallen natürlich in vier weitere Gruppen mit je einer allgemeinen Punktlage.

Da die Definition der Lage der Schwefel- und Sauerstoffatome auf 11 variablen Parametern beruht, konnte bei unserem jetzigen Mangel an Kenntnissen über Streuung nichts unternommen werden, die Lage dieser Atome im Elementarwürfel näher zu präzisieren.

Die Feststellung der Lage der Ammoniak-Wasserstoffatome im Ammoniumalaun bietet eine interessante Schwierigkeit. Die einzige Art, in welcher diese 16 Atome im Elementarwürfel untergebracht werden können, unter Berücksichtigung der Gesamtsymmetrie des Kristalls, bedingt eine Aufteilung in zwei Gruppen von 8 gleichwertigen Atomen. Es bedeutet dies aber, daß die Atome auf den Körperdiagonalen liegen müssen, so daß eine Ammoniumgruppe das Aussehen hätte wie es Figur 10 zeigt. Vom chemischen Standpunkte aus erscheint eine derartig struierte Ammoniumgruppe so unwahrscheinlich, daß mit der Möglichkeit zu rechnen sein dürfte, daß die Wasserstoffatome der Ammoniumalaune, keine mit der allgemeinen Kristallsymmetrie übereinstimmende Symmetrie aufzuweisen brauchen. Den Ergebnissen der Röntgenuntersuchung oder dem optisch isotropen Charakter der Kristalle braucht eine derartige Unbestimmtheit in der Lage der Ammonium-Wasserstoffatome nicht zu widersprechen, da sehr wenige Elektronen in Frage kommen. Es wird von Interesse sein, zu konstatieren, ob auch andere Fälle auftreten, die ähnliche Annahmen erfordern.

### Zusammenfassung.

Es ist gezeigt worden, daß photographische Studien nach der Laueschen und der spektralen Methode eher auf  $T_h^6$  als auf  $T_h^2$ , als die den Alaunen zukommende Raumgruppe hindeuten. Die Anordnung der Atome im Elementarwürfel ist angedeutet worden, obschon nicht versucht wurde, die Lage der Atome mit variablen Parametern zu präzisieren. Es wurde darauf hingewiesen, daß die 12 Wassermoleküle in zwei Gruppen von je 6 Molekülen zerfallen. Die Wasserstoffatome in den Ammoniumgruppen werfen ein interessantes Problem auf, indem es unmöglich erscheint, sie in ein chemisch plausibles Radikal mit Symmetrieeigenschaften entsprechend dem übrigen Kristall einzuordnen.

Diese Struktur weicht von denjenigen, welche auf Grund der spektrometrischen Daten aufgestellt wurden, ab. Die spektrographischen Beobachtungen zeigen deutlich, daß reine spektrometrische Messungen praktisch außerstande sind, zuverlässige Daten für Kristallstrukturbestimmungen zu liefern.

Fig. 10.

