

Acta Cryst. (1954). 7, 776

Die Raumgruppe von Na_2CrO_4 . Von A. NIGGLI, *Chemisches Institut der Universität Uppsala, Schweden*

(Eingegangen am 23. Juli 1954)

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen von Fischmeister (1954) über das System Na_2SO_4 - Na_2CrO_4 wurde die Raumgruppe von Na_2CrO_4 überprüft. Miller (1936) hat die Struktur bestimmt und mit den Punktlagen

- 4 Na_I in (d) mit $y = 0.45$,
 4 Na_{II} in (c) mit $x = 0.75$,
 4 Cr in (d) mit $y = 0.10$,
 8 O_I in (e) mit $x = 0.03$, $y = 0.20$, $z = 0.25$,
 8 O_{II} in (e) mit $x = 0.25$, $y = 0.00$, $z = 0.07$

durch D_{2h}^8 - $Pbnn$ beschrieben. Diese Spezialisierung von vier der neun an sich freien Parameter erzeugt aber zusätzliche Scharen von Symmetrieebenen: nach (100) m zwischen den b , nach (010) c zwischen den n , und nach (001) mit den n zusammenfallende m . Da solche gemischten Scharen nur in zentrierten Gittern möglich sind, wird weiter die Translationsgruppe zu C .

So wird die Symmetrie richtigerweise durch die Raumgruppe D_{2h}^{17} - $Cmcm$ beschrieben. Ihr üblicher Nullpunkt liegt gegenüber dem von $Pbnn$ um $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, 0 verschoben, und die Atome fallen in die Punktlagen

- 4 Na_I in (c) mit $y = 0.20$,
 4 Na_{II} in (b),
 4 Cr in (c) mit $y = 0.85$,
 8 O_I in (g) mit $x = 0.28$, $y = 0.45$,
 8 O_{II} in (f) mit $y = 0.25$, $z = 0.57$.

Nur noch ein einziger der sechs an sich freien Parameter nimmt den speziellen Wert 0.25 an; alle übrigen Spezialisierungen sind nun durch die Raumgruppensymmetrie notwendig bedingt.

Es wird oft übersehen, dass mehrfachprimitive Raumgruppen stets auch niedrigerprimitive, zur selben Kristallklasse isomorphe Untergruppen (klassengleiche Untergruppen nach Hermann (1929) enthalten, die allerdings auch in der Untergruppen-Aufzählung der *Internationalen Tabellen* (1. Auflage) nicht aufgeführt sind. So enthält in der gegebenen Aufstellung D_{2h}^{17} - $Cmcm$ die klassengleichen Untergruppen D_{2h}^8 - $Pmcm$, D_{2h}^8 - $Pbnn$, D_{2h}^{11} - $Pbcm$, D_{2h}^{12} - $Pmnm$, D_{2h}^{13} - $Pmnm$, D_{2h}^{14} - $Pbcn$, und D_{2h}^{15} als $Pmcm$ und $Pbnn$. Jede dieser Raumgruppen hätte mit gleichem Recht wie gerade $Pbnn$ zur Beschreibung der Struktur herangezogen werden können, so wie man bei weiterem Verzicht auf Symmetrieeigenschaften ja schliesslich alles durch C_1 - $P1$ darstellen kann.

Die Strukturaktoren sind natürlich in jedem Fall dieselben; nur sind die Auslöschungen bei der höchstsymmetrischen möglichen Raumgruppe am weitestgehenden Raumgruppeneigenschaft, während sie bei Abbau der Symmetrie immer mehr durch spezialisierte Parameter erzeugt werden und mangels Tabulierung dann im Einzelfall abgeleitet werden müssen. Miller hat offenbar das Fehlen der Reflexe hkl mit $h+k = 1 \pmod{2}$ nicht als integrales Auslöschungsgesetz erkannt, obwohl es aus seiner Reflexstatistik hervorgeht.

Literatur

- FISCHMEISTER, H. (1954). *Acta Cryst.* 7, 776.
 HERMANN, C. (1929). *Z. Kristallogr.* 69, 533.
 MILLER, J. J. (1936). *Z. Kristallogr.* 94, 131.

Acta Cryst. (1954). 7, 776

The system Na_2SO_4 - Na_2CrO_4 and the structure of Na_2SO_4 (III). By HELLMUT FISCHMEISTER, *Institute of Chemistry, University of Uppsala, Uppsala, Sweden*

(Received 23 July 1954)

Na_2SO_4 (III)—the modification metastable at room temperature—was shown by Frevel (1940) to be orthorhombic and isomorphous with Na_2CrO_4 . In a recent paper in this journal (Das Gupta, 1954; see also Das Gupta, 1953) a powder pattern of Na_2SO_4 (III) was indexed on the basis of a tetragonal cell not related to Frevel's. It is therefore thought worth while to state the results given below, which speak in favour of Frevel's original determination.

In a study of the system Na_2SO_4 - Na_2CrO_4 connected

with an investigation into the polymorphism of the alkali sulfates, the author encountered no difficulties in indexing powder patterns throughout the whole system on the basis of orthorhombic cells. The indication, from thermal analysis (Flach, 1912; Rassonskaya & Bergman, 1953) of complete isodimorphism between Na_2SO_4 and Na_2CrO_4 was verified by this study. The cell dimensions of samples obtained from melts are given in Table 1. They do not follow Vegard's law.

Table 1. *Cell dimensions*

Composition* (mol. %)	Na_2SO_4 (III)	10 Na_2CrO_4	30 Na_2CrO_4	50 Na_2CrO_4	70 Na_2CrO_4	90 Na_2CrO_4	100 Na_2CrO_4
a (Å)	5.592 ± 0.008	5.620	5.662	5.697	5.763	5.846	5.861
b (Å)	8.926 ± 0.008	8.966	9.036	9.089	9.130	9.249	9.259
c (Å)	6.953 ± 0.008	6.970	7.003	7.029	7.063	7.134	7.138

* The lines of the powder patterns of mixed crystals were of normal sharpness, which is taken as an indication that cooling was slow enough to ensure homogeneity of the solid phases.

Table 2. Powder pattern of Na_2SO_4 (III)

hkl	$\sin^2 \theta_c$	I_c	$\sin^2 \theta_o$	I_o
110	0.0265	27	0.0265	m
020	0.0298	12	0.0299	w
111	0.0388	168	0.0386	s^+
021	0.0421	148	0.0423	s^+
002	0.0492	103	0.0495	s
112	0.0757	336	0.0759	vs
200	0.0760	169	—	—
022	0.0790	2	—	—
130	0.0861	224	0.0861	s^+
131	0.0984	3	0.0986	vw
220	0.1058	95	0.1060	s
221	0.1181	0	—	—
040	0.1194	34	0.1194	w
202	0.1252	5	0.1250	w^-
041	0.1317	22	0.1317	w^+
132	0.1353	26	0.1356	w
113	0.1372	26	0.1373	w^+
023	0.1405	18	0.1406	w
222	0.1550	89	0.1548	s
042	0.1686	50	0.1684	m
310	0.1786	1	—	—
311	0.1909	25	0.1907	w
240	0.1954	8	—	—
004	0.1968	180	0.1967	s
133	0.1968	5	—	—
150	0.2055	5	—	—
241	0.2077	15	0.2078	w
223	0.2165	0	—	—
151	0.2178	0	—	—
114	0.2233	1	0.2237	vw
024	0.2266	4	0.2269	w
312	0.2278	10	—	—
043	0.2301	11	0.2301	w^-
330	0.2382	43	0.2378	s^-
242	0.2446	61	0.2446	s^-
331	0.2505	3	—	—
152	0.2547	23	0.2543	m
060	0.2686	3	—	—
204	0.2728	10	0.2725	w^-
061	0.2809	0	—	—
134	0.2829	46	0.2829	s
332	0.2874	11	0.2872	w^-
313	0.2893	4	—	—
224	0.3026	2	—	—
400	0.3041	27	0.3041	m^-
243	0.3061	0	—	—
.
.
.

The indexing of the powder pattern of Na_2SO_4 (III) given in Table 2 was established by comparison of diagrams from the series Na_2SO_4 - Na_2CrO_4 and from the

sulfate-rich part of a series Na_2SO_4 - Na_2CO_3 . The differential variation of the lattice dimensions with increasing chromate or carbonate content allows the unequivocal assignment of indices. It was found that the tetragonal indexing as given by Das Gupta (1954) breaks down at rather slight deformations of the cell, in contrast to the orthorhombic indexing. Moreover, intensities calculated with Frevel's parameters* agree well with the estimated intensities given in the table.

On the basis of this study, it appears evident that Na_2SO_4 (III) is isomorphous with Na_2CrO_4 , the orthorhombic symmetry of which was established by Miller (1936), using single-crystal methods. In this connection, attention may be drawn to Niggli's correction (1954) of the space-group description for Na_2CrO_4 , and thus for Na_2SO_4 . The space group is correctly described as Omc .

All powder patterns in this study were taken with $\text{Cu } K\alpha$ radiation in a Guinier camera calibrated with NaCl on the basis of the following constants:

$$\lambda_{\text{Cu } K\alpha} = 1.54179 \text{ \AA}, \quad a_{\text{NaCl}} = 5.63984 \text{ \AA}.$$

The difference in scale between the present values of $\sin^2 \theta$ and those of Das Gupta (1954) and Frevel (private communication) may be due to a different calibration standard. Film shrinkage was automatically corrected for by the procedure of Hägg (1947).

The author is indebted to Dr I. Lindqvist for suggesting the problem and for his continued interest, and to Mr A. Westlund for experimental help. The investigation was supported by a grant of the Swedish Natural Science Research Council (Statens Naturvetenskapliga Forskningsråd) which is gratefully acknowledged. Finally, the author wishes to express his gratitude to Prof. G. Hägg for the facilities placed at his disposal.

References

- DAS GUPTA, D. R. (1953). *J. Chem. Phys.* **21**, 2097.
 DAS GUPTA, D. R. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 275.
 FLACH, E. (1912). Dissertation, Leipzig.
 FREVEL, L. K. (1940). *J. Chem. Phys.* **8**, 290.
 HÄGG, G. (1947). *Rev. Sci. Instrum.* **18**, 371.
 MILLER, J. J. (1936). *Z. Kristallogr.* **94**, 131.
 NIGGLI, A. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 776.
 RASSONSKAYA, I. S. & BERGMAN, A. G. (1953). *Zh. obshch. Khim.* **23**, 7.

* The author is indebted to Dr L. K. Frevel for a table of f values used in his original computations.

Acta Cryst. (1954). **7**, 777

A dynamical theory of the simultaneous reflexion by two lattice planes. III. Experimental verification. By KYOZABURO KAMBE,* *Tokyo Institute of Technology, Oh-Okayama, Tokyo, Japan*

(Received 10 June 1954)

In previous notes (Kambe & Miyake, 1954; Miyake & Kambe, 1954; hereafter referred to as Part I and Part II),

* Now at Electrotechnical Laboratory, Tanashi, Tokyo, Japan.

it was shown theoretically that the relative phase angle of the structure amplitudes of two lattice planes of a crystal, say $h(h_1h_2h_3)$ and $h'(h'_1h'_2h'_3)$, may be obtained from diffraction patterns in which the Bragg reflexions by these lattice planes occur simultaneously. In the