

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.