

Kristallstruktur von ternären Verbindungen der Art $A^{II}B^{IV}C_2^V$

VON H. PFISTER

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG., Erlangen, Deutschland

(Eingegangen am 1. September 1957)

The semi-conducting ternary compounds $ZnGeP_2$, $ZnGeAs_2$, $CdGeAs_2$ and $CdSnAs_2$ have regular tetrahedral coordination in accordance with the Grimm-Sommerfeld rule. They crystallize with the chalcopyrite structure and have the following cell dimensions:

$$\begin{aligned} ZnGeP_2: & a = 5.46 \pm 0.01 \text{ \AA}, \quad c/a = 1.97 \pm 0.01; \\ ZnGeAs_2: & a = 5.670 \pm 0.002 \text{ \AA}, \quad c/a = 1.967 \pm 0.002; \\ CdGeAs_2: & a = 5.942 \pm 0.002 \text{ \AA}, \quad c/a = 1.889 \pm 0.002; \\ CdSnAs_2: & a = 6.092 \pm 0.002 \text{ \AA}, \quad c/a = 1.957 \pm 0.002. \end{aligned}$$

Einleitung

Hahn *et al.* (1953) haben eine Reihe von Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $A^I B^{III} C_2^{VI}$ hergestellt und ihre Kristallstruktur bestimmt. Dabei sind A^I die Metalle Cu oder Ag, B^{III} Al, Ga, In oder Tl und C^{VI} die Chalkogene S, Se oder Te. Die von Grimm-Sommerfeld für binäre Verbindungen aufgestellte Regel ist auch bei diesen ternären Verbindungen erfüllt. Die Zahl der Valenzelektronen pro Atom ist im Mittel gleich vier, und dementsprechend haben diese Verbindungen einen tetraederförmigen Kristallaufbau. Sie kristallisieren im Chalkopyrit-Gitter ($F-1_1$ Typ). Man kann sich diese Verbindungen von den $A^{II} B^{VI}$ -Verbindungen abgeleitet denken, indem man annimmt, dass hier die zweiwertigen A^{II} -Atome zur Hälfte durch einwertige und zur Hälfte durch dreiwertige Atome ersetzt sind. Nach einem Vorschlag von O. G. Folberth lassen sich von den ebenfalls im Zinkblende-Gitter kristallisierenden $A^{III} B^V$ -Verbindungen ternäre Verbindungen der Art $A^{II} B^{IV} C_2^V$ ableiten, indem hier die A^{III} -Atome je zur Hälfte durch zweiwertige bzw. vierwertige Metallatome 2. Art ersetzt werden. Dabei bleibt die Anzahl der Valenzelektronen, die im Mittel auf ein Atom entfallen, unverändert gleich vier, und man erwartet deshalb, dass auch diese Verbindungen Tetraeder-Struktur haben. Solche ternären $A^{II} B^{IV} C_2^V$ -Verbindungen lassen sich durch Zusammenschmelzen der Komponenten herstellen und es soll im folgenden über ihre Kristallstruktur berichtet werden. Auf die halbleitenden Eigenschaften dieser Verbindungen ist bereits hingewiesen worden (Folberth & Pfister, 1956).

Gitterkonstantenbestimmung

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden mit Cu $K\alpha$ - bzw. Co $K\alpha$ -Strahlung Röntgenaufnahmen nach der asymmetrischen Methode von Straumanis hergestellt. Die Pulverproben wurden in 0,01 mm. dicke Glaskapillaren mit einem Durchmesser von 0,5

mm. eingefüllt. Der Kameradurchmesser betrug 57,3 mm. Die Röntgenreflexe der untersuchten $A^{II} B^{IV} C_2^V$ -Verbindungen lassen sich jeweils einer tetragonalen Zelle zuordnen. Die Gitterkonstanten wurden nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt. Es wurde einmal nach Taylor & Floyd (1950) der a -Wert aus den $(hk0)$ -Reflexen bzw. der c -Wert aus den $(00l)$ -Reflexen durch Extrapolation auf $\theta = 90^\circ$ mit Hilfe der Funktion $\cos^2 \theta / \sin \theta + \cos^2 \theta / \theta$ ermittelt. Eine weitere Bestimmung der a - und c -Werte wurde über die quadratische Form aus den $\sin^2 \theta$ -Werten von zwei (hkl) Reflexen bei grossen Glanzwinkeln ($\theta > 75^\circ$) durchgeführt.

Tabelle 1

	a (Å)	c/a	ρ_R [g.cm. ⁻³]	ρ [g.cm. ⁻³]
$ZnGeP_2$	$5,46 \pm 0,01$	$1,97 \pm 0,01$	4,14	4,04
$ZnGeAs_2$	$5,670 \pm 0,002$	$1,967 \pm 0,002$	5,33	5,26
$CdGeAs_2$	$5,942 \pm 0,002$	$1,889 \pm 0,002$	5,61	5,57
$CdSnAs_2$	$6,092 \pm 0,002$	$1,957 \pm 0,002$	5,72	5,71

In Tabelle 1 sind die in dieser Weise ermittelten Gitterkonstanten zusammengestellt. Ausserdem sind noch die pyknometrisch mit Alkohol als Sperrflüssigkeit bestimmten Dichten ρ den aus den Gitterkonstanten bei 4 Molekülen pro Zelle berechneten Dichten ρ_R gegenübergestellt. Die gemessenen Dichten zeigen die üblichen Abweichungen zu etwas kleineren Werten. Es wird hier davon abgesehen, die Daten der Röntgenreflexe von allen untersuchten Verbindungen wiederzugeben. Es sollen lediglich die Röntgendaten von einer dieser Verbindungen — von $CdGeAs_2$ — gebracht werden, um an diesem Beispiel die Indizierung der Reflexe und die Genauigkeit in der Bestimmung der Gitterkonstanten zu zeigen. In Tabelle 2 sind die beobachteten $\sin^2 \theta$ -Werte von $CdGeAs_2$ (ohne Absorptionskorrektur) den berechneten $\sin^2 \theta$ -Werten gegenübergestellt, die sich aus den ermittelten Gitterkonstanten (siehe Tabelle 1) ergeben.

Tabelle 2. Röntgendaten von $CdGeAs_2$

Mittlere Wellenlänge von
 Cu $K\alpha_1$: 1,5418 Å, Cu $K\alpha_2$: 1,54435 Å

Intensität	$\sin^2 \theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	hkl
sst	0,0552	0,0525	112
w	0,0619	0,0593	103
w	0,0922	0,0889	211
st	0,1385	0,1347	220
sst	0,1470	0,1428	204
w	0,1600	0,1562	301
st	0,1915	0,1872	312
m	0,2082	0,2035	116
w	0,2660	0,2613	323
m	0,2739	0,2693	400
w	0,3066	0,3020	008
m	0,3263	0,3219	332
m	0,3427	0,3382	316
st	0,4157	0,4121	424
w	0,4275	0,4255	501/431
m	0,4407	0,4366	228
m	0,4595	0,4565	512
w	0,4757	0,4729	336
vw	0,4956	0,4929	521
w	0,5090	0,5055	1,1,10
w	0,5424	0,5386	440
m	0,5738	0,5713	048
m	0,5929	0,5912	532
m	0,6093	0,6075	516
m	0,6420	0,6402	1,3,10
m	0,6760	0,6733	620
m	0,6827	0,6815	604
vw	0,7195	0,7193	527
m	0,7426	0,7422	536
m	0,7477	0,7468	2,0,12
m	0,7753	0,7748	3,3,10
vw	0,8073	0,8067	α_1 545
m	0,8400	0,8392	α_1 } 448
w	0,8436	0,8434	α_2 }
st	0,8592	0,8590	α_1 } 712/552
m	0,8634	0,8633	α_2 }
vw	0,8739	0,8738	α_1 640
st	0,9080	0,9079	α_1 } 5,1,10
m	0,9127	0,9125	α_2 }
vw	0,9329	0,9330	α_1 } 723
vw	0,9375	0,9377	α_2 }
sst	0,9492	0,9492	α_1 } 644
st	0,9538	0,9539	α_2 }
w	0,9565	0,9568	α_1 } 1,1,14
vw	0,9615	0,9616	α_2 }
sst	0,9736	0,9736	α_1 } 628
st	0,9784	0,9785	α_2 }

(sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach)

Raumgruppe

Die allgemeine Zusammensetzung der $A^{II}B^{IV}C_2^V$ -Verbindungen lässt vermuten, dass sie entsprechend den von Hahn *et al.* (1953) untersuchten ternären Chalkogeniden im Chalkopyritgitter (Pauling & Brockway, 1932), d. b. in der Raumgruppe $D_{2d}^{12}-I\bar{4}2d$, kristallisieren, bei der folgende Atomlagen besetzt sind:

- $(0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})+$
- 4A in (a): $0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$.
- 4B in (b): $0, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$.
- 8C in (d): $x, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}; \bar{x}, \frac{3}{4}, \frac{1}{8}; \frac{3}{4}, x, \frac{7}{8}; \frac{1}{4}, \bar{x}, \frac{7}{8}$.

In Übereinstimmung damit findet man bei den untersuchten Verbindungen (vergl. z. B. Tabelle 2)

die für die Raumgruppe $D_{2d}^{12}-I\bar{4}2d$ charakteristischen Auslöschungsgesetze:

- (hkl) nur mit $h+k+l = 2n$ vorhanden,
- (0kl) nur mit $k+l = 2n$ vorhanden,
- (hhl) nur mit $(2h+l) = 4n$ und $l = 2n$ vorhanden,
- (h00) nur mit $h = 2n$ vorhanden.

Zur Bestätigung dieser Strukturannahme und zur Bestimmung des Parameters x der (d)-Lagen wurden die relativen Intensitäten der Röntgenreflexe unter Zugrundelegung der Chalkopyritstruktur für verschiedene Parameterwerte x berechnet und mit den beobachteten Reflexintensitäten verglichen. Zu diesem Intensitätsvergleich sind die Reflexintensitäten mit einem Zählrohr-Goniometer gemessen worden. Die Berechnung erfolgte nach den Gleichungen:

$$I_{hkl} = \text{const.} \cdot N \cdot L \cdot P \cdot |F_{hkl}|^2, \quad (1)$$

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \exp [2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i)]. \quad (2)$$

Dabei ist N der Flächenhäufigkeitsfaktor, L der Lorentzfaktor und P der Polarisationsfaktor. Da die Pulverproben in genügend dicken Schichten präpariert wurden, erübrigt sich bei der benutzten Goniometer-Anordnung eine Absorptionskorrektur. Der Strukturfaktor F_{hkl} wurde nach (2) durch Summation

Tabelle 3. Vergleich der beobachteten Reflexintensitäten von $CdGeAs_2$ mit den für verschiedene Parameterwerte x berechneten Intensitäten

hkl	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{berechnet}}$				
		$x=0,25$	$x=0,27$	$x=0,28$	$x=0,29$	$x=0,30$
101	—	3,79	—	—	0,34	—
112	100	100	100	100	100	100
103	3,2	1,17	2,10	2,68	3,33	4,07
200	—	0,76	—	—	1,25	—
004	—	0,33	—	—	0,34	—
211	5,8	1,40	3,07	4,46	6,17	8,18
213	—	0,86	—	—	1,45	—
220	24	25,43	24,88	24,20	23,27	22,12
105	—	0,39	—	—	1,07	—
204	42	46,37	46,0	45,57	44,95	44,18
301	2,1	0,32	1,18	1,77	2,40	3,02
312	28	29,77	29,07	28,24	27,20	26,03
303	—	0,23	—	—	0,10	—
215	—	0,43	—	—	0,67	—
116	10	12,86	12,86	12,86	12,87	12,87
224	—	0,30	—	—	0,69	—
321	—	0,36	—	—	0,66	—
107	—	0,15	—	—	0,03	—
323	2,0	0,28	1,11	1,71	2,39	3,10
400	6,0	7,81	7,44	7,0	6,45	5,83
305	—	0,13	—	—	0,06	—
411	—	0,23	—	—	1,02	—
008	2,5	3,20	3,22	3,25	3,28	3,33
217	—	0,20	—	—	0,81	—
332	4,6	5,79	5,52	5,22	4,86	4,49
413	—	0,19	—	—	1,28	—
420	—	0,14	—	—	0,65	—
325	—	0,18	—	—	1,53	—
316	9	10,62	10,37	10,08	9,71	9,30

über alle Atome i der Zelle berechnet. Dabei ist f_i der Atomformfaktor, x_i, y_i and z_i sind die Koordinaten des i ten Atoms in Einheiten der Gitterkonstanten.

In Tabelle 3 sind die gemessenen und die für verschiedene Parameterwerte x berechneten Reflexintensitäten von CdGeAs_2 zusammengestellt. Die Intensitäten der sehr schwachen, nicht beobachtbaren Reflexe sind nur für $x = 0,25$ und $0,29$ angegeben. Eine Änderung des Parameters x macht sich nur in der Intensität der Reflexe mit $l = 2n-1$ empfindlich bemerkbar. Aus der Intensität dieser Reflexe ergibt sich als Parameterwert

$$x = 0,285 \pm 0,005.$$

Da im Rahmen der Messgenauigkeit Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den für das Chalkopyritgitter berechneten Reflexintensitäten besteht, dürfte die angenommene Chalkopyritstruktur sichergestellt sein.

Bei den mit GaP, GaAs und InAs isoelektronischen Verbindungen ZnGeP_2 , ZnGeAs_2 und CdSnAs_2 ist eine Bestimmung des Parameters x nicht möglich. Bei diesen Verbindungen ist das Streuvermögen der A - und der B -Atome annähernd gleich gross und infolgedessen werden die Reflexe mit $l = 2n-1$, über die eine Parameter-Bestimmung praktisch nur möglich ist, nicht mehr beobachtet*. In Tabelle 4 sind die

Tabelle 4. Röntgendaten von ZnGeAs_2

Cu $K\alpha$ -Strahlung			
Intensität	$\sin^2 \theta_{\text{beob.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	hkl
<i>sst</i>	0,0589	0,0561	112
<i>sst</i>	0,1541	{ 0,1479 0,1504	{ 220 204
<i>st</i>	0,2081	0,2040	312
<i>m</i>	0,2131	0,2089	116
<i>m</i>	0,2997	0,2958	400
<i>w</i>	0,3095	0,3057	008
<i>w</i>	0,3563	0,3518	332
<i>m</i>	0,3611	0,3568	316
<i>st</i>	0,4502	0,4461	424
<i>m</i>	0,4579	0,4535	228
<i>m</i>	0,5040	0,4997	512
<i>m</i>	0,5078	0,5047	336
<i>w</i>	0,5183	0,5146	1,1,10
<i>w</i>	0,5945	0,5915	440
<i>m</i>	0,6049	0,6014	048
<i>m</i>	0,6505	0,6476	532
<i>m</i>	0,6547	0,6525	516
<i>m</i>	0,6643	0,6624	1,3,10
<i>st</i>	0,7427	{ 0,7394 0,7419	{ 620 604
<i>m</i>	0,7619	0,7617	2,0,12
<i>m</i>	0,8010	0,8004	536
<i>w</i>	0,8109	0,8103	3,3,10
<i>m</i>	0,8959	0,8957	α_1 } 448
<i>w</i>	0,9003	0,9001	α_2 }
<i>st</i>	0,9418	0,9418	α_1 } 712/552
<i>m</i>	0,9465	0,9465	α_2 }
<i>st</i>	0,9567	0,9566	α_1 } 5,1,10
<i>m</i>	0,9615	0,9614	α_2 }

* Bei diesen Verbindungen liesse sich die Indizierung der Reflexe auch in der Weise durchführen, dass man von einer tetragonalen Zelle ausginge, bei der die c -Achse nur halb so gross ist wie bei der Chalkopyritstruktur. Dies würde aber heissen, dass bei dieser tetragonal verzerrten Zinkblendestruktur die A - und B -Atome statistisch verteilt die Metalllagen besetzen, was sich jedoch mit der tetragonalen Deformierung der Zelle nicht vereinbaren lässt.

Röntgendaten von einer dieser Verbindungen und zwar von ZnGeAs_2 wiedergegeben.

Anstatt die Parameter x aus den Reflexintensitäten zu bestimmen, sollen diese über die von Pauling & Huggins (1934) angegebenen Atomradien der Tetraeder-Koordination berechnet werden. Für den nächsten Abstand zwischen einem A - und einem C -Atom gilt die Beziehung

$$r_A + r_C = \sqrt{\left\{\left(\frac{1}{4}a\right)^2 + x^2a^2 + \left(\frac{1}{8}c\right)^2\right\}}. \quad (3a)$$

Der Abstand eines B -Atoms von einem C -Atom ist

$$r_B + r_C = \sqrt{\left\{\left(\frac{1}{4}a\right)^2 + \left(\frac{1}{2} - x\right)^2a^2 + \left(\frac{1}{8}c\right)^2\right\}}. \quad (3b)$$

Dabei sind r_A , r_B und r_C die Atomradien der A -, B - und C -Atome. Mit den Gitterkonstanten a und c der Tabelle 1 und den Atomradien von Pauling & Huggins findet man die in Tabelle 5 wiedergegebenen Werte.

Tabelle 5. Aus den Atomradien berechnete Parameterwerte x

	Nach (3a)	Nach (3b)	Mittelwert
ZnGeP_2 :	0,268	0,260	0,264
ZnGeAs_2 :	0,264	0,263	0,264
CdGeAs_2 :	0,287	0,288	0,287
CdSnAs_2 :	0,261	0,261	0,261

Da bei CdGeAs_2 der so berechnete x -Wert mit dem aus den Reflexintensitäten bestimmten Wert von $x = 0,285 \pm 0,005$ im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmt, darf man wohl auch bei den übrigen Verbindungen die aus den Atomradien berechneten x -Werte als zuverlässig ansehen.

Struktur und chemische Bindung

Wie nach der Grimm-Sommerfeldschen Regel zu erwarten ist, findet man bei den hier untersuchten $A^{II}B^{IV}C_2^V$ -Verbindungen eine tetraedrische Koordination. Jedes C^V -Atom ist von zwei A^{II} - und zwei B^{IV} -Atomen umgeben, die in den Ecken eines etwas verzerrten Tetraeders liegen, und jedes A^{II} - bzw. B^{IV} -Atom ist von 4 C^V -Atomen in entsprechender Weise umgeben. Gegenüber den im Zinkblendegitter kristallisierenden binären $A^{III}B^V$ -Verbindungen ist die Elementarzelle dieser ternären Verbindungen infolge der geordneten Verteilung der A^{II} - und B^{IV} -Atome auf verschiedene Lagen in der c -Richtung verdoppelt, andererseits aber infolge der Radienunterschiede zwischen den A^{II} - und B^{IV} -Atomen auch in dieser Richtung etwas gestaucht, so dass das Verhältnis $c/a < 2$ ist. Die Abweichung des c/a -Verhältnisses von dem Idealwert 2 ist dabei umso grösser, je grösser die Atomradiendifferenz der A^{II} - und B^{IV} -Atome ist.

Bezüglich der chemischen Bindung dürften bei den $A^{II}B^{IV}C_2^V$ -Verbindungen ganz ähnliche Verhältnisse vorliegen wie bei den entsprechenden isoelektronischen $A^{III}B^V$ -Verbindungen. Dementsprechend findet man eine annähernde Übereinstimmung in der Ausdehnung der Elementarzellen der zugeordneten isoelektro-

Tabelle 6. Volumen der Elementarzelle V_E von isoelektronischen $A^{II}B^{IV}C_2^V$ - und $A^{III}B^V$ -Verbindungen

	$V_E = a^2c$ (Å ³)		$2V_E = 2a^3$ (Å ³)
ZnGeP ₂	320,5	GaP	323,9
ZnGeAs ₂	358,6	GaAs	361,4
CdSnAs ₂	442,4	InAs	444,8

nischen Verbindungen. In Tabelle 6 ist das Zellvolumen von ZnGeP₂, ZnGeAs₂ und CdSnAs₂ dem entsprechenden doppelten Zellvolumen der isoelektronischen $A^{III}B^V$ -Verbindungen gegenübergestellt. Die Volumenunterschiede betragen lediglich etwa 1%.

Bei den $A^{III}B^V$ -Verbindungen ist die Bindung neben einem geringen heteropolaren Anteil im wesentlichen homöopolar (Welker, 1952). Nach Pauling (1940) lässt sich der heteropolare Anteil einer intermediären Bindung aus der Differenz der Elektronegativitäten der an der Bindung beteiligten Atome abschätzen. Vergleichen wir daraufhin z. B. die Verbindung GaAs mit der dazu isoelektronischen Verbindung ZnGeAs₂, so finden wir als Differenz der Elektronegativitäten für eine Ga-As-Bindung den Wert 0,4 und für eine Zn-As-Bindung bzw. eine Ge-As-Bindung die Werte 0,5 bzw. 0,3. Nach der von Hannay & Smyth (1946) aufgestellten Beziehung zwischen der Differenz der Elektronegativitäten und dem heteropolaren Bindungsanteil einer A-B-Bindung ergibt sich für eine Ga-As-Bindung ein heteropolarer Bindungsanteil von 7% und für eine Zn-As-Bindung bzw. eine Ge-As-Bindung

ein Anteil von 9% bzw. 5%. Im Mittel ist also in ZnGeAs₂ der heteropolare Anteil einer Bindung ebenfalls 7%. Da eine solche Übereinstimmung auch bei den anderen Verbindungen besteht, ist anzunehmen, dass der heteropolare Bindungsanteil der $A^{II}B^{IV}C_2^V$ -Verbindungen etwa gleich gross ist wie bei den isoelektronischen $A^{III}B^V$ -Verbindungen.

Herrn Dr Folberth bin ich für die Überlassung der Proben zu grossem Dank verpflichtet. Frau Dr Giesecke danke ich für die sorgfältige Ausmessung und Auswertung der Röntgen-Aufnahmen.

Literatur

- FOLBERTH, O. G. & PFISTER, H. (1956). Vortrag auf dem Internationalen Kolloquium über Halbleiter und Phosphore in Garmisch-Partenkirchen.
 HAHN, H., FRANK, G., KLINGLER, W., MEYER, A. & STÖRGER, G. (1953). *Z. anorg. Chem.* **271**, 153.
 HANNAY, N. B. & SMYTH, C. P. (1946). *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 171.
 PAULING, L. (1940). *The Nature of the Chemical Bond*, 2. Aufl. London: Oxford University Press.
 PAULING, L. & BROCKWAY, L. O. (1932). *Z. Kristallogr.* **82**, 188.
 PAULING, L. & HUGGINS, M. L. (1934). *Z. Kristallogr.* **87**, 205.
 TAYLOR, A. & FLOYD, R. W. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 285.
 WELKER, H. (1952). *Z. Naturforsch.* **7a**, 744.

Short Communications

Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 500 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible; and proofs will not generally be submitted to authors. Publication will be quicker if the contributions are without illustrations.

Acta Cryst. (1958). **11**, 224

The structure of the high-temperature modification of sodium lithium sulfate. By T. FÖRLAND, *Institutt for uorganisk kjemi, Norges Tekniske Högskole, Trondheim, Norway* and J. KROGH-MOE, *Svenska silikat-forskningsinstitutet, Göteborg, Sweden*

(Received 5 November 1957)

The cubic high-temperature modification of lithium sulfate will take a considerable amount of sodium sulfate in solid solution. Phase equilibria studies by Nacken (1907) suggest that this solid solution extends to about 60 mole% sodium sulfate.

The structure of cubic lithium sulfate reported by Förland & Krogh-Moe (1957) can account for a substantial solid solubility of sodium sulfate. The sulfate ions in this structure are arranged in a face-centered cubic lattice (c.f. the sodium perchlorate structure type). The lithium ions, however, are probably distributed over an excess number of available cation positions. At least some of these cation positions are large enough to accommodate sodium ions, leading to solid solubility.

X-ray powder patterns were recorded at elevated temperatures on a standard General Electric diffraction unit, fitted with a furnace. An argon-filled Geiger counter and Cu $K\alpha$ radiation were used. A sample, containing 30 mole% of sodium sulfate, showed a face-centered cubic arrangement, as in lithium sulfate. The lattice had expanded somewhat relative to that of pure cubic lithium sulfate. At 610° C. the unit-cell length of lithium sulfate is 7.07 Å, whereas for the solid solution containing 30 mole% sodium sulfate the unit-cell length is 7.34 Å.

X-ray patterns taken at 556° C. of a sample containing 50 mole% sodium sulfate showed that a change had taken place. Observed lines and their intensities for this composition are given in Table 1.