

Table 1. *Unit-cell and space-group data*

Compound	System	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β (°)	Space group	Mols. in cel
2-Hydroxypyrimidine	Tetragonal	8.54	—	12.35	90.0	P ₄ 2 ₁	8
Thiobarbituric acid	Monoclinic	8.44	13.14	10.42	92.7	P2 ₁ / <i>n</i>	8
Pseudothiohydantoin	Monoclinic	13.79	9.00	4.04	110.0	P2 ₁ / <i>a</i>	4
6-Methyl 2-thiouracil	Monoclinic	13.05	14.49	4.44	132.5	P2 ₁ / <i>a</i>	4

Crystallization: Slow cooling of a saturated solution in absolute alcohol.

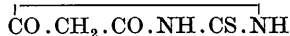
Habit: Thin needles, extended along [001]; bounded by {110}.

Cleavage: (110).

Optical data: Small negative birefringence. $1.60 < \epsilon < 1.62$, $1.62 < \omega < 1.64$.

Density: Observed 1.40 g.cm.⁻³, calculated 1.412 g.cm.⁻³.

Thiobarbituric acid



Source: Messrs Genatosan, Limited.

Crystallization: Sublimation at 182° C. Recrystallization from organic solvents yielded feathery clusters of very small crystals.

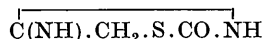
Habit: Small prisms, (010) well developed.

Cleavage: None.

Optical data: Negative birefringence. $\alpha = 1.55$, $\beta = 1.67$, $\gamma = 1.75$. α is parallel to *b*, β lies at 40° to *c* in the obtuse angle of the cell.

Density: Observed 1.661 g.cm.⁻³, calculated 1.666 g.cm.⁻³.

Pseudothiohydantoin (2-imino 4-thiazolidine)†



† The crystal structure of these compounds has been obtained and will be reported in subsequent papers.

Source: Messrs Genatosan, Limited.

Crystallization: Slow cooling of a saturated aqueous solution.

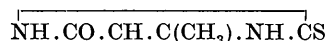
Habit: Pale yellow needles extended along [001]; bounded by {110} and {001}.

Cleavage: (001).

Optical data: Negative birefringence. $\alpha = 1.54$, $\beta = 1.74$, $2V = 70^\circ$, $\gamma = 1.91$ (extrapolated value). β is parallel to *b*, γ approximately parallel to *a*.

Density: Observed 1.637 g.cm.⁻³, calculated 1.635 g.cm.⁻³.

6-methyl 2-thiouracil†



Source: Messrs Genatosan, Limited.

Crystallization: Slow cooling of a saturated solution in 1:1 glacial acetic acid: water.

Habit: Pale yellow needles, extended along [001]; bounded by {110} and to a lesser extent {010}. Crystals twin frequently on (100).

Optical data: Strong negative birefringence. $\alpha = 1.613$, $\beta, \gamma > 1.86$. β is parallel to *b*, γ approximately parallel to *a*.

Cleavage: (001).

Density: Observed 1.519 g.cm.⁻³, calculated 1.498 g.cm.⁻³.

Acta Cryst. (1958). **11**, 304

Die K₂NiF₄-Struktur beim La₂NiO₄. VON A. RABENAU UND P. ECKERLIN, *Zentrallaboratorium der Allgemeinen Deutsche Philips Industrie, G.m.b.H., Laboratorium Aachen, Aachen, Deutschland*

(Eingegangen am 4. Dezember 1957)

Einleitung

Balz & Plieth (1955) haben in ihrer Arbeit über die K₂NiF₄-Struktur bereits auf den Zusammenhang mit dem Perowskittyp hingewiesen. So ist der von Goldschmidt für den Perowskittyp ABO₃ abgeleitete Toleranzfaktor

$$t = (r_A + r_O) / (r_B + r_O) \sqrt{2}$$

auch ein Mass für die Bildung der K₂NiF₄-Struktur. Weitere Untersuchungen (Randall, Katz & Ward, 1957; Ruddlesden & Popper, 1957) schienen zu zeigen, dass der Toleranzfaktor im Falle der A₂BO₄-Verbindungen in den engen Grenzen von $0,90 < t < 1,00^*$ liegt.

Demgegenüber konnten wir feststellen, dass diese Struktur auch beim La₂NiO₄ ($t = 0,855$) auftritt. Die Verbindung bildet sich leicht beim Tempern von Lanthan-

oxyd mit der entsprechenden Menge Nickelkarbonat bei 1200°–1400° C. an der Luft.† Die Ursache für dieses Verhalten ist darin zu suchen, dass — wie Bestimmungen des Oxydationswertes zeigen — ein kleiner Teil des Nickels in höherwertigem Zustand vorliegt. Ersetzt man das Nickel durch das etwa gleichgrosse Magnesium, das nicht zu einem Wertigkeitswechsel fähig ist, wird die Verbindung nicht gebildet (Rabenau, 1956). Dagegen kann auch La₂CoO₄ ($t = 0,84$) erhalten werden, wenn die Bildung des Perowskits LaCoO₃ durch Arbeiten in geeigneter CO₂/H₂-Atmosphäre unterdrückt wird.

† Die Struktur wird auch noch bei Nd₂NiO₄ gebildet ($t = 0,83_2$; orthorhombisch deformiert) nicht mehr bei Sm₂NiO₄ ($t = 0,82_5$). Dagegen existiert LaSmNiO₄ ($t = 0,84$). Die von Wold, Post & Banks (1957) angegebenen *d*-Werte für die aus La₂O₃, Sm₂O₃ und NiO gebildete Phase lässt sich vollständig, die aus Nd₂O₃ und NiO mit einer Ausnahme entsprechend der K₂NiF₄-Struktur indizieren.

* Goldschmidtradien, 6er Koordination.

Tabelle 1. Röntgendaten von La_2NiO_4 -Pulver

<i>hkl</i>	<i>d</i> _{ber.} (Å)	<i>d</i> _{beob.} (Å)	<i>I</i> _{ber.}	<i>I</i> _{beob.}
002	6,33	6,30	21	8
101	3,69	3,70	156	151
004	3,16	3,16	94	90
103	2,846	2,848	678	545
110	2,726	2,726	487	378
112	2,503	2,502	9,7	10
105	2,115	2,111	112	165
006	2,109		69	
114	2,065	2,063	208	197
200	1,927	1,927	227	199
202	1,844	—	1,4	—
211	1,708	1,707	41	47
116	1,668	1,668	73	62
204	1,646	1,646	56	131
107	1,637	1,637	68	
213	1,596	1,596	229	220
008	1,581	1,581	28	29
215	1,425	1,423	54	104
206	1,423		63	
118	1,368	1,367	44	102
220	1,363	1,363	63	
222	1,332	—	0,3	—
109	1,321	—	1,7	—
301	1,278	1,279	7,7	9
0,0,10	1,265	—	3,1	—
224	1,252	1,250	22	84
217	1,247	1,247	50	
303	1,229	1,229	45	46
208	1,223	1,222	43	93
310	1,219	1,219	64	
312	1,197	—	0,5	—
1,1,10	1,148	1,148	16	55
305	1,146	1,146	12	
226	1,145		28	
314	1,138	1,138	47	54
1,0,11	1,102	1,102	50	54
219	1,090	—	1,9	—
321	1,065	1,066	9	14
2,0,10	1,058	1,057	8	37
316	1,055	1,055	31	
0,0,12	1,054		0,1	
307	1,047	1,047	16	22
323	1,036	1,036	58	85
228	1,033	1,032	27	
325	0,985	0,985	17	21
1,1,12	0,983		1,6	
318	0,965	0,965	36	57
400	0,964	0,964	23	
2,1,11	0,957	0,957	77	78
402	0,953	—	0,1	—
309	0,948	—	0,8	—
1,0,13	0,944	—	0,6	—
411	0,932	0,933	7,8	13
2,2,10	0,927	0,927	7,7	10
2,0,12	0,925	—	0,4	—
404	0,922	0,922	12	52
327	0,920	0,920	29	
413	0,913	0,913	54	54
330	0,909	0,908	19	15
0,0,14	0,904	0,904	9	7
332	0,899	—	0,1	—
3,1,10	0,878	0,877	24	76
415	0,877		17	
406	0,877	20	44	
334	0,873	18		
420	0,862	0,862	52	69
1,1,14	0,858	0,857	32	
3,0,11	0,857		44	
422	0,854	—	0,2	—

Tabelle 1 (Fortsetzung)

<i>hkl</i>	<i>d</i> _{ber.} (Å)	<i>d</i> _{beob.} (Å)	<i>I</i> _{ber.}	<i>I</i> _{beob.}
329	0,851	—	1,9	—
2,1,13	0,848	—	1,6	—
336	0,834	0,834	17	13
2,2,12	0,834		0,9	
424	0,832	0,832	31	83
417	0,830	0,831	38	
1,0,15	0,824	0,824	16	55
408	0,823	0,823	33	
2,0,14	0,818	0,818	50	44
426	0,798	0,798	67	72
3,1,12	0,797		6,7	
0,0,16	0,791	—	1,9	—
338	0,788	0,788	39	35
3,2,11	0,783	0,783	189	180
419	0,779	—	4,5	—

Kristallographische Daten

Die Pulveraufnahmen von La_2NiO_4 liessen sich tetragonal indizieren. Die Gitterkonstanten wurden mit einer durch NaCl geeichten Debye-Scherrer Aufnahme (Kameradurchmesser 114,5 mm.) mit Cu $K\alpha$ -Strahlung bestimmt zu:

$$a = 3,855 \pm 0,001, \quad c = 12,652 \pm 0,003 \text{ \AA}.$$

Die pyknometrische Dichte wurde zu $6,92 \text{ g.cm.}^{-3}$ gefunden; die röntgenographische errechnet sich zu $7,07 \text{ g.cm.}^{-3}$, wenn man 2 Moleküle La_2NiO_4 pro Elementarzelle annimmt.

Es werden nur die für ein raumzentriertes Gitter geforderten Reflexe $h+k+l = 2n$ gefunden. In Analogie mit der K_2NiF_4 -Struktur werden die Punktlagen nach Balz & Plieth angesetzt:

$$\begin{aligned} &+0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \\ &2 \text{ Ni in } 0, 0, 0; \\ &4 \text{ La in } 0, 0, z; \quad 0, 0, \bar{z}; \\ &4 \text{ O in } 0, 0, z; \quad 0, 0, \bar{z}; \\ &4 \text{ O in } \frac{1}{2}, 0, 0; \quad 0, \frac{1}{2}, 0. \end{aligned}$$

Bei der Berechnung der Intensitäten ergibt sich keine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Werten bei Verwendung der von Balz & Plieth angegebenen Parameter, für die von ihnen untersuchten Verbindungen benutzt wurden. Die Intensitäten wurden daher mit Cu $K\alpha$ -Strahlung im Diffraktometer mit einem Scintillationszähler gemessen und die Parameter aus den auf die übliche Weise daraus errechneten Strukturamplituden der Reflexe $00l$, $10l$, $11l$ und $21l$ bestimmt. Dabei wurde ein mittlerer Temperaturfaktor $\exp(-B \sin^2 \theta/\lambda^2)$ verwendet, dessen Bestimmung zusammen mit der Normierung der Strukturamplituden über die Reflexe $hk0$ erfolgte. Für B ergab sich der Wert $0,428 \text{ \AA}^2$. Als Kriterium für die Übereinstimmung der berechneten und experimentell bestimmten Strukturamplituden wurde die Funktion $\Sigma(F_{\text{exp.}} - F_{\text{ber.}})^2$ angesehen, die für folgende Werte ihr Minimum erreicht:

$$z_{\text{La}} = 0,360 \pm 0,001; \quad z_{\text{O}} = 0,170 \pm 0,005.$$

In der Tabelle 1 sind die berechneten und beobachteten d -Werte und Intensitäten zusammengestellt; auf die Angabe der nicht in allen Fällen eindeutig möglichen Aufteilung der beobachteten Intensitätswerte sich überlappender Reflexe wurde verzichtet.

Die Verbindung La_2CoO_4 ist orthorhombisch deformiert. Die Gitterkonstanten sind

$$a = 5,539, \quad b = 12,66, \quad c = 5,482 \text{ \AA}.$$

Für die monokline Pseudozelle, aus der der Zusammenhang mit der tetragonalen Zelle besser hervorgeht, ergibt sich

$$a = c = 3,897, \quad b = 12,66 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad \alpha = 90^\circ 36'.$$

Acta Cryst. (1958). **11**, 306

On the structure of anhydrous nickel sulfate. By ROBERTO J. POLJAK, *Comisión Nacional Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina*

(Received 1 July 1957)

Dimaras (1957) recently studied the structure of anhydrous nickel sulphate, establishing an orthorhombic space group $Cmcm$, with $a_0 = 5.155$, $b_0 = 7.842$, $c_0 = 6.338 \text{ \AA}$, $Z = 4$. The equivalent positions for S and O were established on the basis of symmetry and crystal-chemistry configuration considerations, and were finished by trial and error. Table 1 in Dimaras' paper gives

Table 1. *Atomic parameters*

Atoms	Given by Dimaras			Obtained from Fourier projection		
	x	y	z	x	y	z
4 Ni	0	0	0	0	0	0
4 S	0	0.36	$\frac{1}{4}$	0	0.350	$\frac{1}{4}$
8 O _I	0	0.25	0.05	0	0.25	0.02-0.03
8 O _{II}	0.25	0.48	$\frac{1}{4}$	0.25	0.472	$\frac{1}{4}$

experimental values of the structure factors, as well as those calculated from the established atomic positions.

From the observed values given by Dimaras, we have made two Fourier two-dimensional syntheses in order to verify the said positions and, if possible, to refine them, especially for the oxygens. If the method of trial and error is used the relations between O and S should be previously assumed, in so far as it is not possible to adjust independently their parameters. We have taken for the first trials the signs of the structure factors calculated by Dimaras, because of (i) the great difference of atomic numbers between Ni and the other kinds of atoms of the structure, and (ii) the fact that the degree of freedom for the S atoms is only one, if symmetry considerations are taken into account, and hence, the F 's mostly remain unchanged in signs.

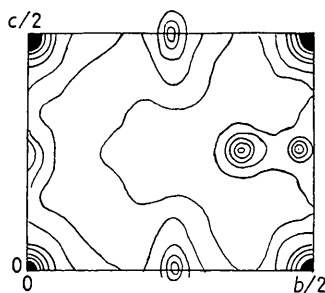


Fig. 1. Fourier projection of NiSO_4 on (100). Contours are drawn at equal intervals on an arbitrary scale.

Literatur

- BALZ, D. & PLIETH, K. (1955). *Z. Elektrochem.* **59**, 545.
 RABENAU, A. (1956). *Z. anorg. Chem.* **288**, 221.
 RANDALL, J. J., KATZ, L. & WARD, R. (1957). *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 266.
 RUDDLESDEN, S. N. & POPPER, P. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 538.
 WOLD, A., POST, B. & BANKS, E. (1957). *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 4911.

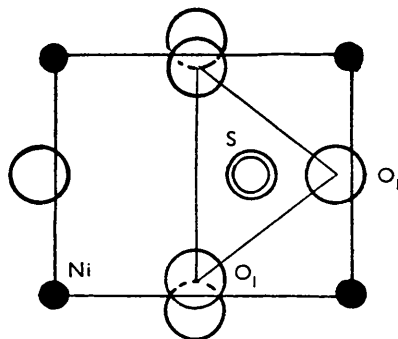


Fig. 2. Structure projection of NiSO_4 on (100).

First we made the pmc projection on to the plane (010), but we did not obtain sufficiently good results on the positions of the atoms, owing to the fact that only a few terms were available, and hence the Fourier synthesis would not resolve.

On the contrary, the pgm projection on to the plane (100) led to good convergence after having made a linear synthesis along the b axis which enabled us to determine an adequate temperature-convergence factor. Once this factor was introduced we made the two-dimensional synthesis $\sum_k \sum_l$. Fig. 1 shows the Fourier projection whilst Fig. 2 shows the corresponding structure projection. The positions of the oxygens O_I ($x = 0$, $y = 0.25$) along the c axis cannot be definitely established because of the superposition of densities with a symmetry line normal to the c axis. Nevertheless, it seems to be reasonable to assign a value $z = 0.02-0.03$ rather than 0.05. On the contrary, in the case of O_{II}, the positions appear very sharply, and give for the corresponding parameter a value $y = 0.472$. In the case of S, $y = 0.350$. The structure obviously agrees with that proposed by Dimaras, with small differences in the parameters, as is shown in Table 1.

The errors in the parameter values thus established are mainly due to the error of the observed structure factors themselves.

We are indebted to Miss Hebe Paolo for having kindly collaborated during the calculations.

Reference

- DIMARAS, P. J. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 313.