

Acta Cryst. (1962). 15, 419

Die Kristallstrukturen von K_2SeO_4 , Rb_2SeO_4 und Cs_2SeO_4 . Von G. GATTOW. Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen, Deutschland

(Eingegangen am 13. November 1961)

Von den Verbindungen des Typs $Me_2^ISeO_4$ sind lediglich die Kristallstruktur von Tl_2SeO_4 (Gattow, 1960a) und die Gitterdimensionen von K_2SeO_4 (Koch-Holm & Schönfeldt, 1927) bekannt. Auf Grund der Morphotropiebeziehungen (Gattow, 1960b) war zu erwarten, dass die Verbindungen Me_2SeO_4 mit $Me = K^+$, Rb^+ , Cs^+ und NH_4^+ im β - K_2SO_4 -Typ kristallisieren und sich bei höheren Temperaturen in den α - K_2SO_4 -Typ umwandeln.

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte durch Umsetzung von wässriger H_2SeO_4 mit den entsprechenden festen Karbonaten bzw. mit wässriger NH_3 -Lösung. Um eine Hydrogenselenatbildung auszuschließen, wurde mit einem geringfügigen Überschuss an Karbonaten gearbeitet. Durch Eindampfen der wässrigen Lösungen bei 60 °C., bzw. bei Zimmertemperatur über P_2O_5 schieden sich glasklare Kristalle aus, die jedoch zum grossen Teil verzwillingt waren und Aufwachsungen enthielten.

K_2SeO_4 , Rb_2SeO_4 und Cs_2SeO_4 kristallisieren rhombisch. Die Bestimmung der Gitterdimensionen (Tabelle 1) erfolgte aus Drehkristall- und Äquator-Weissenberg-Aufnahmen um [001] mit $Cu K\alpha$ Strahlung unter Verwendung der Extrapolationsmethode von Nelson & Riley (1945). Die Achsenverhältnisse $a:b:c$ stimmen mit den auf morphologischem Wege bestimmten Werten (Tutton, 1897, 1898) sehr gut überein (Ausnahme: Tl_2SeO_4 ; Tutton, 1907a, 1908). Die pyknometrisch ermittelten Dichten ergeben, dass 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle enthalten sind.

Die Auslöschungen wurden sowohl aus Äquator-Weissenberg- und equi-inclination-Weissenberg-Aufnahmen um [001] mit $Cu K\alpha$ -Strahlung als auch aus Precession-Aufnahmen ($\mu = 30^\circ$) um [100] und [010] mit $Mo K\alpha$ -Strahlung ermittelt. Die beobachteten systematischen Auslöschungen [($h0l$) nur mit $h = 2n$ und ($0kl$) nur mit $k+l = 2n$ vorhanden] deuten auf folgende charakteristische Raumgruppen hin: $Pnam-D_{2h}^{16}$ und $Pna2_1-C_{2v}^8$. Als wahrscheinlich muss jedoch die Raumgruppe $Pnam-D_{2h}^{16}$ angenommen werden. Die enge Übereinstimmung der Intensitäten bei Pulver- und Einkristallaufnahmen von K_2SeO_4 , Rb_2SeO_4 und Cs_2SeO_4 mit denen von K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 , Tl_2SO_4 und Tl_2SeO_4 sowie von $(NH_4)_2MoS_4$ (Gattow, 1959) weisen bei Berücksichtigung der unterschiedlichen Streuvermögen auf Isotypie zwischen diesen Verbindungen hin. Auf Grund dieser Tatsachen und Hinzuziehung sowohl eines Vergleichs der Achsenverhältnisse als auch der Morphotropiebeziehungen und der Volumenregel von Verbindungen des Typs A_2BX_4 (Gattow, 1960b) muss

gefolgert werden, dass K_2SeO_4 , Rb_2SeO_4 und Cs_2SeO_4 im β - K_2SO_4 -Typ kristallisieren.

Untersuchungen mittels Differentialthermoanalyse zeigen, dass sich die Selenate reversibel in eine Hochtemperaturmodifikation (α - K_2SO_4 -Typ) umwandeln lassen (Umwandlungstemperaturen siehe Tabelle 1).

$(NH_4)_2SeO_4$ gehört strukturell nicht in die Reihe der isotypen Verbindungen Me_2SeO_4 , während sich das $(NH_4)_2SO_4$ isostrukturell zu den Alkalimetallsulfaten verhält. Ähnliches wurde bereits von Bujor (1931) für das $(NH_4)_2CrO_4$ gefunden. $(NH_4)_2SeO_4$ kristallisiert monoklin mit den Gitterdimensionen

$a = 13,93$, $b = 6,43$, $c = 6,07 (\pm 0,01)$ Å, $\beta = 87^\circ 50' \pm 30'$ und enthält vier Formeleinheiten in der Elementarzelle; $d_4^{25} = 2,16 \pm 0,01$ g.cm.⁻³; $d_R = 2,18$ g.cm.⁻³. Das sich aus den Röntgendaten ergebende Achsenverhältnis $a:b:c = 2,166_4 : 1 : 0,944_0$ stimmt formal nicht mit den auf morphologischem Wege erhaltenen Werten $a:b:c = 1,890_0 : 1 : 1,198_7$, $\beta = 64^\circ 31'$ (Tutton, 1907b) überein. Diese Abweichung erklärt sich damit, dass von Tutton eine andere Wahl der Koordinatenachsen a und c vorgenommen wurde. Mit a , b , c als Basisvektoren der röntgenographisch ermittelten Zelle ergeben sich die Basisvektoren der Tutton'schen Zelle zu

$$a' = 4c, b' = 2b, c' = a + c.$$

Mit diesen Basisvektoren erhält man aus den röntgenographischen Gitterkonstanten das Achsenverhältnis

$$a' : b' : c' = 1,88_8 : 1 : 1,19_4, \beta = 64^\circ 30';$$

diese Werte stehen mit den auf optischem Wege von Tutton (1907b) gefundenen in guter Übereinstimmung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die zur Verfügung gestellten apparativen Hilfsmittel.

Literatur

- BUJOR, D. J. (1931). *Z. Kristallogr.* **78**, 1.
 GATTOW, G. (1959). *Naturwiss.* **46**, 425.
 GATTOW, G. (1960a). *Naturwiss.* **47**, 442.
 GATTOW, G. (1960b). *Angew. Chem.* **72**, 583.
 KOCH-HOLM, E. & SCHÖNFELDT, N. (1927). *Wiss. Veröff. Siemens*, **6**, 177.
 NELSON, J. B. & RILEY, D. P. (1945). *Proc. phys. Soc.* **57**, 160.
 TUTTON, A. E. (1897). *J. chem. Soc.* **71**, 845.
 TUTTON, A. E. (1907a). *Proc. Roy. Soc. A*, **79**, 351.
 TUTTON, A. E. (1907b). *Z. Kristallogr.* **42**, 529.
 TUTTON, A. E. (1908). *Z. Kristallogr.* **44**, 113.

Tabelle 1. Kristallographische Daten von K_2SeO_4 , Rb_2SeO_4 , Cs_2SeO_4 und Tl_2SeO_4

	K_2SeO_4	Rb_2SeO_4	Cs_2SeO_4	Tl_2SeO_4 (Gattow, 1960a)
a	$7,66 \pm 0,01$ Å	$8,01 \pm 0,01$ Å	$8,36 \pm 0,01$ Å	$7,93_8 \pm 0,00_7$ Å
b	$10,47 \pm 0,01$	$10,85 \pm 0,01$	$11,26 \pm 0,01$	$10,93_2 \pm 0,01_0$
c	$6,00 \pm 0,01$	$6,18 \pm 0,01$	$6,42 \pm 0,01$	$6,25_5 \pm 0,00_5$
$a : b : c$ (röntgenographisch)	$0,731_6 : 1 : 0,573_1$	$0,738_2 : 1 : 0,569_6$	$0,742_5 : 1 : 0,570_2$	$0,726_1 : 1 : 0,572_2$
$a : b : c$ (morphologisch)	$0,731_9 : 1 : 0,573_1$	$0,738_6 : 1 : 0,570_8$	$0,742_4 : 1 : 0,570_0$	$0,724_3 : 1 : 0,595_1$
exper. Dichte d_4^{25}	$3,032 \pm 0,008$ g.cm. ⁻³	$3,855 \pm 0,004$ g.cm. ⁻³	$4,440 \pm 0,005$ g.cm. ⁻³	$6,73 \pm 0,03$ g.cm. ⁻³
Röntgendichte d_R	$3,05_2$	$3,88_1$	$4,49_1$	$6,75_0$
Umwandlungspunkt $\beta \rightarrow \alpha$	472 ± 4 °C.	552 ± 4 °C.	587 ± 4 °C.	387 ± 4 °C.